CAPITOLUL III
ENERGIA REȚELEI CRISTALINE. LEGĂTURA CHIMICĂ

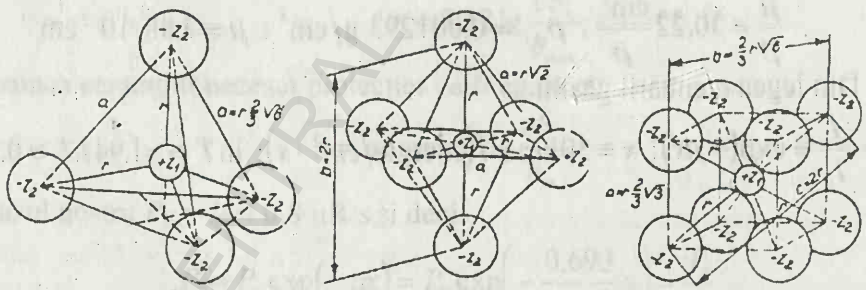
1. Dacă doi ioni cu sarcinile Z_1e și Z_2e se găsesc la distanța x în mediul cu constanta dielectrică ε, atunci între ei acționează forța columbiană de forma

$$F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon x^2} \tag{1}$$

La apropierea lor de la infinit până la distanța r, energia potențială variază cu mărimea

$$W = \int_{\infty} F dx = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon} \int_{\infty}^{r} \frac{dx}{x^2} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\varepsilon r} \tag{2}$$

Energia sistemului de sarcini poate fi considerată ca suma energiilor ionilor separați ce alcătuiesc sistemul. Dacă la apropierea ionilor se formează o rețea cristalină cu numărul de coordonație 4 (fig. III.1.1a) atunci energia potențială a acestui sistem este egală cu



a) b) c)

Fig. III.1.1

$$W_4 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\left(4\frac{Z_1 Z_2}{r} - 6\frac{Z_2 Z_2}{a}\right) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r}\left(4Z_1 Z_2 - 3.68Z_2^2\right) \tag{3}$$

Pentru numerele de coordonație 6 și 8 (fig. III.1.1b,c) energiile potențiale corespunzătoare sunt egale, respectiv cu

$$W_6 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\left(6\frac{Z_1 Z_2}{r} - 12\frac{Z_2 Z_2}{a} - 3\frac{Z_2 Z_2}{b}\right) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r}\left(6Z_1 Z_2 - 16Z_2^2\right) \tag{4}$$

$$W_8 = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon}\left(8\frac{Z_1 Z_2}{r} - 12\frac{Z_2 Z_2}{a} - 12\frac{Z_2 Z_2}{b} - 4\frac{Z_2 Z_2}{c}\right) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r}\left(8Z_1 Z_2 - 19.75Z_2^2\right) \tag{5}$$

Pentru $Z_1 = 4 \cdot Z_2$ obținem

BCU IAȘI / CERAN UNIVERSITY LIBRARY

$$W_4 = -12{,}32\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r};\ W_6 = -14\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r};\ W_8 = -12{,}25\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r}$$

De mai sus se vede că cel mai stabil sistem din punct de vedere energetic este acela pentru care numărul de coordonație este 6.

2. Presupunem că ionii se ating, adică

$$2(r+R)^2 = (2R)^2;\ r = 0{,}414R$$

Dăm mai jos numărul de coordinație pentru diferite valori ale raportului r/R ale razelor ionilor.

Numărul de coordinație	Raportul minim al razelor ionilor r/R
3	0,155
4	0,225
6	0,414
8	0,732
12	1,0

Din tabel se vede că la raportul r/R găsit numărul de coordinație este 6.
Deoarece R_c = 1,33 Å, rezultă pentru r =0,55 Å, de unde se vede că acest ion este tocmai ionul Li^+ cu raza de 0,59 Å.

3. Cristalele ionice sunt alcătuite din ioni pozitivi și negativi. Ionii au simetrie sferică și între ei acționează forțe centrale columbiene de atracție și anumite forțe de respingere.
Energia de interacțiune E_{ij} dintre doi ioni i și j din cristalul alcătuit din două specii de ioni, cu sarcinile $+e$ și $-e$ este dată de

$$E_{ij} = \pm\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \qquad (1)$$

unde r_{ij} sunt distanțele dintre doi ioni de semne diferite, iar b și n sunt constante empirice. Măsurând r_{ij} în unități de distanță luată între ionii cei mai apropiați, adică

$$r_{ij} = \alpha_{ij} r \qquad (2)$$

și sumând după toți ionii pentru care $j \neq i$, se găsește energia E_i a ionului i în câmpul tuturor celorlalți ioni

$$E_i = -\frac{Ae^2}{r} + \frac{B}{r^n}; \qquad (3)$$

$$A = \sum_{j\neq i} \pm\frac{1}{\alpha_{ij}};\quad B = \sum_{j\neq i}\frac{1}{\alpha_{ij}^n} \qquad (4)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă ionul *i* se consideră negativ, atunci semnele plus şi minus în expresiile (4) pentru constanta Madelung (A) se referă corespunzător la ionii pozitivi şi negativi.

Din (3) rezultă că energia totală a reţelei $U(r)$ a cristalului care conţine $2N$ ioni este egală cu

$$U(r) = NE_i = -N\left(\frac{Ae^2}{r} - \frac{B}{r^n}\right), \tag{5}$$

dacă se presupune că N este destul de mare pentru a putea neglija efectele superficiale.

4. În starea de echilibru la $r = r_0$ energia $U(r)$ este minimă. În problema III.3 s-a obţinut pentru $U(r)$ expresia

$$U(r) = -N\left(\frac{Ae^2}{r} - \frac{B}{r^n}\right) \tag{1}$$

Din $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0$, se obţine $N\left(\frac{Ae^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}}\right) = 0$, (2)

de unde se găseşte expresia lui r_0 care se înlocuieşte în (1), şi se obţine

$$U(r_0) = -\frac{NAe^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{3}$$

5. Pentru lanţul liniar cu ioni aşezaţi la distanţe egale expresia (2) din problema III.3 devine

$$r_{ij} = \alpha_{ij} r = nr \tag{1}$$

unde n este un număr întreg. Rezultă pentru constanta lui Madelung

$$A = \sum_{j \neq i} \pm \frac{1}{\alpha_{ij}}. \tag{2}$$

Constanta A este egală cu

$$A = 2\left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots -\right) = 2\ln 2 \tag{3}$$

6. Să scriem pe $U(r)$ ţinând seama de expresia nouă a forţelor de respingere

$$U(r) = -N\left[\frac{Ae^2}{r} - C\exp\left(-\frac{r}{\rho}\right)\right]. \tag{1}$$

Derivăm $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0$ şi apoi înlocuim r_0 în (1) de unde se obţine

$$U(r_0) = -\frac{NAe^2}{r_0}\left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

și comparând cu expresia (III.4.3), găsim $r_0 = n\rho$.

7. Vom nota particulele sistemului cu 1 şi 2. Fie r raza vectoare a particulei 1 în raport cu particula 2. Să găsim proiecția forței F_r care acționează asupra particulei 1 din partea particulei 2. Din enunț obținem

$$F_r(r) = -\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{2A}{r^3} - \frac{B}{r^2} \qquad (1)$$

Distanța r_0 corespunde condiției $F_r(r_0) = 0$. De aici rezultă $r_0 = 2A/B$. Această distanță corespunde echilibrului stabil, aşa cum se vede pe fig. III.7.1. Din aceeaşi figură rezultă că pentru $r < r_0$ forța de interacțiune este de respingere ($F_r > 0$), iar pentru $r > r_0$ forța este de atracție ($F_r < 0$). Valoarea maximă a forței de atracție corespunde distanței $r = r_m$. Din condiția $dF_r/dr = 0$ găsim

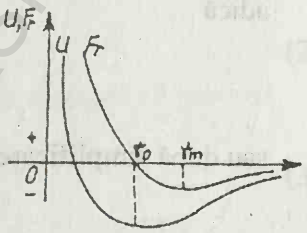


Fig. III.7.1

$$r_m = \frac{3A}{B} \qquad (2)$$

După introducerea lui r_m în (1) F_r devine

$$F_{r\max} = \frac{B^3}{27A^2} \qquad (3)$$

8. Se ştie că sarcina electronului este egală cu

$$-e = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r)dr = \int_0^\infty 4\pi r^2 A \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right)dr \qquad (1)$$

Dacă $n > 0$ integrala

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax}dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

De mai sus găsim

$$\int 4\pi A r^2 \exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right)dr = 4\pi A \frac{2}{(2/r_1)^3} = \pi A r_1^3 = -e$$

9. Legătura chimică stabilă dintre atomi se formează dacă funcția Gruneisen – Mie are un minim la o valoare finită a distanței şi de aceea vom căuta minimul funcției $U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$ adică

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0 \text{ şi } \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} > 0 \qquad (1)$$

Dacă efectuăm calculele, obținem

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{nA}{r_0^{n+1}} - \frac{mB}{r_0^{m+1}} = 0 \tag{2}$$

$$-\frac{n(n+1)A}{r_0^{n+2}} + \frac{m(m+1)B}{r_0^{m+2}} > 0 \tag{3}$$

Din prima relație găsim

$$r_0^{m-n} = \frac{m}{n} \cdot \frac{B}{A} \tag{4}$$

Din cea de-a doua relație găsim

$$r_0^{m-n} - \frac{m(m+1)B}{n(n+1)A} < 0, \tag{5}$$

adică

$$\frac{m}{n} \cdot \frac{B}{A} - \frac{m(m+1)}{n(n+1)} \cdot \frac{B}{A} < 0. \tag{6}$$

sau după simplificarea cu $\frac{m}{n} \cdot \frac{B}{A}$

$$n+1 < m+1, \tag{7}$$

de unde rezultă că $m > n$.

10 După cum rezultă din enunțul problemei, avem de-a face cu legătura ionică. În acest caz, ionii de sarcini opuse se atrag sub acțiunea forțelor coulombiene. Variația energiei coulombiene la apropierea celor doi ioni este dată de expresia

$$W_a = \frac{(Z_1 e)(Z_2 e)}{r} \tag{1}$$

Dacă sarcinile sunt de același semn este necesar de cheltuit o energie pentru apropierea ionilor $W_c > 0$, iar la apropierea ionilor de sarcini opuse se elimină aceeași energie. Energia de respingere este dată de

$$W_r = \frac{B}{r^n}; \ (6 < n < 12) \tag{2}$$

Din expresia variației totale a energiei $W = W_a + W_r$, se găsește forța de interacțiune dintre cei doi ioni

$$F = \frac{dW}{dr} = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} - n\frac{B}{r^{n+1}} \tag{3}$$

Întrucât la $r_0 = 2.4$ Å și $n = 9$, $\frac{dW}{dr} = 0$, se obține

$$\frac{4e^2}{r^2} = 9\frac{b}{r^{10}}; \ B = \frac{4r^8 e^2}{9} \tag{3}$$

Rezultă că energia necesară respingerii ionilor este egală cu

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$W_\infty - W_{\min} = 0 - \left(-\frac{4e^2}{r} + \frac{4r^8 e^2}{9r^9}\right) = 8{,}2\,\text{eV}$$

Primul membru din expresia (3) reprezintă componenta coulombiană a forței de atracție, iar cel de-al doilea termen, forța de respingere a straturilor electronice ale ionilor.

11. Energia de interacțiune dintre ionii unei molecule (gaz) este dată de

$$U_g(r) = -\frac{e^2}{r_g} + \frac{\lambda}{r_g^n} \tag{1}$$

Se face derivata $\frac{dU_g}{dr} = 0$ şi se găseşte

$$\lambda = \frac{e^2 r_g^{n-1}}{n}, \tag{2}$$

de unde

$$U_g(r) = \frac{e^2}{nr_g^n}(n-1). \tag{3}$$

Energia moleculei în stare solidă este dată de

$$U_s = -\frac{Ae^2}{r_s} + \lambda \frac{A_n}{r_s^n}. \tag{4}$$

Cu condiția $\frac{dU_s}{dr} = 0$ obținem

$$\lambda A_n = \frac{Ae^2 r_s^{n-1}}{n}, \tag{5}$$

deci

$$U_s = \frac{Ae^2}{r_s n}(n-1). \tag{6}$$

Rezultă pentru raportul U_g/U_s

$$\frac{U_g}{U_s} = \frac{r_s}{Ar_g}. \tag{7}$$

Deoarece

$$r_g^{n-1} = \frac{\lambda n}{e^2} \text{ şi } r_s^{n-1} = \frac{\lambda A_n}{Ae^2}, \tag{8}$$

rezultă

$$\left(\frac{r_s}{r_g}\right) = \frac{A_n}{A} \tag{9}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

12. În starea de echilibru $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0$, de unde se găsește

$$\lambda = \frac{Ae^2 r_0^{n+1}}{nA_{10} r_0^2} = \frac{Ae^2 r_0^{n-1}}{nA_{10}} = 6{,}8 \cdot 10^{-89}\ \text{erg} \cdot \text{cm}^{10}$$

13. Pentru rețeaua de tipul NaCl

$$U(r) = -\frac{Ae^2}{\varepsilon r} + \frac{\lambda A_n}{r^n} \tag{1}$$

Din (1), făcând $\left(\frac{dU_1}{dr}\right)_{r_0} = 0$, se obține

$$\frac{Ae^2}{\varepsilon r^2} = \frac{\lambda A_n n}{r^{n+1}} \tag{2}$$

Din ultima expresie avem

$$r = \sqrt[n-1]{\frac{n\lambda A_n \varepsilon}{Ae^2}} = r_0 \sqrt[n-1]{\varepsilon} \tag{3}$$

unde r_0 este distanța de echilibru dintre ioni în condiții obișnuite. Dacă se înlocuiesc valorile numerice, se obține $r = 4{,}57$ Å.

Introducând λA_n dat de (2) în (1), se găsește

$$U = \frac{Ae^2}{\varepsilon^{n-1}\sqrt{\varepsilon} r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) = \frac{U_0}{\varepsilon^{n-1}\sqrt{\varepsilon}} \tag{4}$$

sau

$$\frac{U_0}{U} = \varepsilon^{n-1}\sqrt{\varepsilon} = 132.$$

14. Din ecuația $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0$, rezultă (vezi problema III.3)

$$\frac{Ae^2}{r_0^2} = \frac{nB}{r_0^{n+1}}, \tag{1}$$

de unde se găsește

$$r_0(e) = \left(\frac{nB}{Ae^2}\right)^{\frac{1}{n-1}}. \tag{2}$$

Pentru sarcina dublă

$$r_0(2e) = \left(\frac{nB}{4Ae^2}\right)^{\frac{1}{n-1}} = 4^{\frac{1}{n-1}} r_0(e). \tag{3}$$

Din (3) și din (III.15.8) găsim

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\chi(2e)=\frac{18r_0^4(2e)}{4(n-1)Ae^2}=\chi(e)4^{\frac{3+n}{1-n}}, \tag{4}$$

unde χ este coeficientul de compresibilitate. Modulul de compresibilitate $k=1/\chi$. Având în vedere expresia $U(r_0)$ (vezi problema III.4), găsim

$$U(2e)=-\frac{4NAe^2}{r_0(2e)}\left(1-\frac{1}{n}\right)=U(e)4^{\frac{n}{n-1}} \tag{5}$$

15. Compresibilitatea cristalului este dată de

$$\chi=-\frac{1}{V}\frac{dV}{dp} \tag{1}$$

unde V este volumul, iar p este presiunea. La 0 K, $dU=-pdV$ adică

$$\frac{1}{\chi}=V\frac{d^2U}{dV^2} \tag{2}$$

Vom efectua diferențiala de ordinul al doilea a lui $U=U(V)$, adică

$$\frac{d^2U}{dV^2}=\frac{dU}{dr}\cdot\frac{d^2r}{dV}+\frac{d^2U}{dr^2}\left(\frac{dr}{dV}\right)^2 \tag{3}$$

și vom observa că în rețeaua NaCl cubul are muchia egală cu raza r dintre ioni și conține numai o jumătate de moleculă. Prin urmare, volumul V al cristalului alcătuit din N molecule este egal cu

$$V=2Nr^3, \tag{4}$$

de unde

$$\left(\frac{dr}{dV}\right)^2=\frac{1}{36N^2r^4} \tag{5}$$

Vom face $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0}=0$ și vom obține

$$\frac{1}{\chi}=\frac{1}{18Nr_0}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} \tag{6}$$

Din expresia lui $U(r)$ (vezi problema III.4-1) găsim

$$\frac{d^2U}{dr^2}=-N\left(\frac{2Ae^2}{r^3}-\frac{n(n+1)b}{r^{n+2}}\right) \tag{7}$$

Constanta B se determină din expresia $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0}=0$ și din $\frac{d^2U}{dr^2}$ și deci se obține pentru $\frac{1}{\chi}$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{1}{\chi} = \frac{(n-1)Ae^2}{18r_0^4} \tag{8}$$

Dacă se înlocuiesc valorile lui x, r, e găsim n(NaCl) = 9,4.

16. Forța de dilatare în volum în funcție de energia cristalului se exprimă astfel

$$p = \frac{dU}{dV} \tag{1}$$

Așa cum am văzut pentru NaCl, $V = 2Nr^3$ (r este distanța dintre noduri) și conform cu (1)

$$p = \frac{dU}{dr} \cdot \frac{dr}{dV} = \frac{1}{6Nr^2} \cdot \frac{dU}{dr}. \tag{2}$$

Să găsim distanța maximă r_m dintre atomi, care corespunde valorii maxime a forței de interacțiune F_{max}. În acest caz

$$\left(\frac{dp}{dr}\right)_{r_m} = 0 \tag{3}$$

Din (2) găsim expresia lui (3)

$$-\frac{2}{6Mr_m^3}\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_m} + \frac{1}{6Nr_m^2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_m} = 0. \tag{4}$$

Din ultima expresie rezultă pentru r_m

$$r_m = \frac{2\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_m}}{\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_m}}. \tag{5}$$

Având în vedere expresia energiei $U(r)$

$$U = -N\left(\frac{Ae^2}{r} - \frac{B}{r^n}\right), \tag{6}$$

vom găsi

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_m} = -N\left(-\frac{Ae^2}{r_m^2} + \frac{nB}{r_m^{n-1}}\right) \tag{7}$$

și

$$\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_m} = -N\left(\frac{2Ae^2}{r_m^3} - \frac{n(n+1)B}{r_m^{n+2}}\right). \tag{8}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La echilibru $r = r_0$, $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0$ şi

$$\frac{Ae^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \text{, adică } nB = Ae^2 r_0^{n-1} \tag{9}$$

Înlocuind (9) în (7) şi (8), şi apoi în (5), se obţine

$$r_m = \frac{\frac{2r_0^{n-1}}{r_m^{n-1}} - 2}{\frac{2}{r_m} - \frac{(n+1)r_0^{n-1}}{r_m^{n-1}}} \tag{10}$$

Rezolvând ultima ecuaţie, vom obţine

$$r_m = r_0 \left(\frac{n+3}{n}\right)^{\frac{1}{n-1}} \tag{11}$$

Pentru $n = 9$, $r_m = \sqrt{3} r_0 \cong 1{,}15 r_0 = 3{,}23$Å şi în acest caz avem

$$p = \frac{1}{6Nr_m^2}\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_m} = \frac{Ae^2}{6r_m^2}\left(1 - \frac{r_0^{n-1}}{r_m^{n-1}}\right) = \frac{Ae^2}{6r_m^4}\left(1 - \frac{4}{n+3}\right) = \frac{Ae^2(n-1)}{6r_m^4(n+3)} = 4{,}1 \cdot 10^7 \frac{N}{\text{cm}^2} \tag{12}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL IV
DEFECTE STRUCTURALE. DIFUZIA ÎN CORPUL SOLID

O vacanță se formează atunci când atomul părăsește locul său din nodul rețelei cristaline și trece pe suprafața probei. Defectul Frenkel se formează atunci când atomul din nodul rețelei trece într-o poziție interstițială. Ambele tipuri de defecte punctiforme, așa cum vom vedea, ating starea de echilibru.

a) Vacanțele. Să considerăm că U este energia formării unei singure vacanțe. Presupunem că în urma unui proces (de obicei călire) s-au format n vacanțe, iar rețeaua are în total N noduri. Energia totală pentru formarea celor n vacanțe este egală cu $E = nU$. Entropia sistemului este dată de

$$S = k \ln W \tag{1}$$

unde k este constanta Boltzmann, iar W - probabilitatea termodinamică a formării vacanțelor, egală cu

$$W = \frac{(N+n)!}{n!N!} \tag{2}$$

Dacă se folosește aproximația Stirling

$$\ln x! = x \ln x - x \text{, pentru } x \gg 1. \tag{3}$$

atunci energia liberă F la temperatura T este egală cu

$$F = E - TS = nU - kT\left[(N+n)\ln(n+N) - n\ln n - N\ln N\right]. \tag{4}$$

La echilibru trebuie ca

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = U - kT \ln \frac{N+n}{b},$$

adică

$$\frac{n}{N+n} = \exp(-U/kT) = c. \tag{5}$$

unde c este concentrația vacanțelor cu luarea în considerare a numărului total de noduri atomice, adică de posibilități de formare a vacanțelor. Pentru metale $U = 1$ eV, astfel încât la temperatura camerei în metale $c = 10^{-5}$. Dacă $n \ll N$ atunci (5) devine

$$n = N \exp(-U/kT) \tag{6}$$

b) Defectele Frenkel. Fie U energia de formare necesară pentru ca un atom să fie introdus în poziție interstițială, N – numărul total de noduri ale rețelei, N' – numărul pozițiilor interstițiale posibile, iar n – numărul pozițiilor vacanțelor ca urmare a plecării atomilor în pozițiile interstițiale.

În acest caz probabilitatea termodinamică compusă W va fi dată de

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$W = \frac{N!}{N!(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{n!(N'-n)!} \tag{7}$$

Înlocuind în (3) pe (7) și făcând $\frac{\partial F}{\partial n} = 0$, se obține

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = \exp(-U/kT)$$

Pentru $n \ll N, N'$ găsim

$$\frac{n}{(NN')^{1/2}} = \exp(-U/2kT) \tag{8}$$

Pentru cristalele cubice $N' = N$ și concentrația de echilibru a defectelor Frenkel la temperatura T este dată de

$$c = \exp(-U/2kT)$$

2. Concentrațiile de echilibru a celor două tipuri de defecte se exprimă aproximativ prin relațiile

$$C_v = \exp(-E_v/kT) = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$$

$$C_i = \exp(-E_i/kT) = 2 \cdot 10^{-11}$$

După cum se vede concentrația vacanțelor este de 10^7 ori mai mare decât cea a atomilor interstițiali, adică probabilitatea formării defectelor sub formă de vacanțe este mai mare. În cristale concentrația defectelor punctiforme adesea poate să depășească pe cea de echilibru. Acest lucru se realizează prin călirea sau iradierea probelor cu neutroni, în general cu particule de energii mari.
Având în vedere că energia oscilațiilor termice este egală cu kT, vom găsi

$$E_0 = kT = 0{,}12\ \text{eV}\ ;\ T = 273{,}15 + t\,^\circ\text{C}$$

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K} = 8{,}62 \cdot 10^{-5}\ \text{eV/K}$$

$$1\text{eV} = 1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \text{J} = 3{,}83 \cdot 10^{-23}\ \text{kcal}$$

3. Raportul dintre concentrațiile acestor defecte punctiforme este egal cu

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\exp(-E_2/kT)}{\exp(-E_1/kT)} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \cong e^{87}\ ;\ T = 300\text{K}$$

4. a) Din considerații termodinamice, se găsește o relație între numărul vacanțelor n, numărul total de locuri posibile vacante N, energia de formare a vacanțelor ΔE_v și temperatura T

$$\ln\frac{n}{N} = \ln C - \frac{\Delta E_v}{kT} \tag{1}$$

unde C este o constantă.
Pentru cele două cazuri vom obține la temperaturile

BCU "CAROL I" BUCUREȘTI UNIVERSITY LIBRARY

$$T = 923\ \text{K} : \ln\frac{0{,}08\%N}{100\%N} = \ln C - \frac{E_v}{T_1} \tag{2}$$

$$T = 757\ \text{K} : \ln\frac{0{,}01\%N}{100\%N} = \ln C - \frac{E_v}{T_2} \tag{3}$$

Prin scăderea celor două relații dispare ln C. Astfel rezultă

$$\ln\frac{0.0008}{0.0001} = \Delta E_v\left(\frac{1}{757k} - \frac{1}{923k}\right) \tag{4}$$

Din ultima expresie găsim

$$\Delta E_v = 0{,}75\ \text{eV/vacanță};\ \ln C = 2{,}3$$

b) Temperatura absolută $T = 527 + 273 = 800$ K. Făcând logaritmul se găsește

$$\ln\frac{n}{N} = 2{,}3 - \frac{\Delta E_v}{kT} = 2{,}3 - \frac{1{,}12\cdot 10^{-12}\ \text{erg/vacanța}}{1{,}38\cdot 10^{-6}\ \text{erg}\cdot 800} = -8{,}6 \tag{6}$$

De mai sus rezultă pentru raportul $n/N = 1{,}8\cdot 10^{-4}$. Având în vedere legătura dintre densitate, masa moleculară $M = 26{,}29$ g/mol și volumul molecular V_M se găsește că unui cm^3 îi revin x atomi

$$x/\text{cm}^3 = \frac{6{,}02\cdot 10^{23}}{M/\rho} = \frac{N\cdot\rho}{M} = \frac{6{,}02\cdot 10^{23}\cdot 2{,}699}{26{,}98}. \tag{7}$$

unde N este numărul lui Avogadro.

Deci numărul total al atomilor dintr-un cm^3 este egal cu

$$\frac{x}{\text{cm}^3} = \frac{2{,}699\cdot 6{,}02\cdot 10^{23}}{26{,}98}$$

Dacă unui atom îi revin $1{,}8\cdot 10^{-4}$ vacanțe, rezultă că înmulțind numărul atomilor dintr-un cm^3 cu numărul vacanțelor care revin unui singur atom. vom putea determina numărul vacanțelor pe un cm^3 adică

$$\frac{n}{\text{cm}^3} = \frac{2{,}699\cdot 6{,}02\cdot 10^{23}}{26{,}98}\cdot 1{,}8\cdot 10^{-4} = 1{,}1\cdot 10^{19}\ \text{vacanțe/cm}^3$$

5. Considerăm un lanț de atomi identici distribuiți la distanțe egale cu a. Presupunem că la temperatura $T = 0$ K lungimea lanțului este

$$l_0 = N\cdot a_0 \tag{1}$$

unde N este numărul de atomi din întreg lanțul. La temperatura T lungimea lanțurilor a devenit

$$l = Na + na \tag{2}$$

unde n reprezintă numărul vacanțelor care au apărut prin încălzirea eșantionului. Rezultă astfel că

$$l - l_0 = Na + na - Na_0 = N(a - a_0) + na \tag{3}$$

Dacă se împarte cu l_0, se obține

$$\frac{l-l_0}{l_0}=\frac{(a-a_0)}{a_0}+\frac{n}{N}\cdot\frac{a}{a_0} \qquad (4)$$

Observând că $a/a_0 \to 1$, vom găsi

$$\frac{\Delta l}{l_0}-\frac{\Delta a}{a_0}\cong\frac{n}{N}=c$$

unde c este concentrația vacanțelor în eșantion.

Având în vedere că

$$V=l^3;\ \ln V=3\ln l, \qquad (5)$$

prin diferențierea lui (5) se obține

$$\frac{\Delta V}{V_0}=3\frac{\Delta l}{l}=3c$$

unde c este concentrația vacanțelor în eșantion. În cazul tridimensional concentrația va fi dată de

$$\frac{n}{N}=3\left(\frac{\Delta l}{l_0}-\frac{\Delta a}{a_0}\right);\ \frac{\Delta l}{l_0}=\frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta V}{V_0} \qquad (6)$$

La temperaturi mari apare o diferență variabilă între cei doi termeni ai relației (6).

Formula (6) descrie influența acelor defecte, a căror apariție crește sau micșorează numărul nodurilor N.

Dacă s-au format ΔN noduri atunci

$$\frac{\Delta N}{N}=3\left(\frac{\Delta l}{l_0}-\frac{\Delta a}{a_0}\right). \qquad (7)$$

Prin generarea atomilor interstițiali pe suprafața cristalului, pe granița grăunților sau pe dislocații, numărul nodurilor cristaline se micșorează și deci $\frac{\Delta N}{N}<0$.

Pentru măsurarea lui $\frac{\Delta a}{a_0}$ se folosește difracția radiațiilor X, iar pentru măsurarea lui $\frac{\Delta l}{l_0}$ metoda dilatometrică. Concentrația c poate fi determinată folosind măsurătorile conductivității electrice a metalelor care sunt supuse la diferite temperaturi de călire sau metoda acustică (frecarea internă).

6. Distanța de la centrul atomului interstițial până la particulele sferice, care ocupă nodurile din centrele fețelor ochiului, golurile octaedrice este egală cu

BUASVM CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{a}{2}\left(1-\frac{\sqrt{2}}{2}\right) \tag{1}$$

Raportul k al volumelor golului la un atom cu raza $R=\frac{a\sqrt{2}}{4}$ este egală cu

$$k=\left[\frac{2}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\right]^3=\left(\sqrt{2}-1\right)^3=0.07 \tag{2}$$

Se vede astfel că la introducerea unui atom în poziție interstițială el va deplasa atomii vecin cu 93% din volumul său propriu.

7. Numărul vacanțelor n este dat de expresia

$$n=N\exp(-E/kT) \tag{1}$$

unde N – numărul nodurilor cristaline. Energia totală a defectelor

$$U=nE \tag{2}$$

Din (2) și (1) găsim

$$c=\frac{\partial U}{\partial T}=\frac{NE^2}{kT}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{3}$$

$$c=3{,}7\cdot10^{-10}\ \text{J/kmol}\cdot\text{K}$$

8. Mai întâi să vedem câți atomi ai substanței de bază, care formează matricea de bază, adică rețeaua în care sunt solvite impuritățile, se găsesc într-un cm^3. Un număr de $6.02\cdot10^{23}$ molecule sau atomi sunt conținuți într-o moleculă gram, respectiv atom gram, de unde rezultă că volumul unui atom gram este egal cu

$$V=\frac{M}{\rho}$$

unde M este masa moleculară sau atomică a substanței studiate. Prin regula de trei simplă aflăm care este volumul ce revine unui singur atom (moleculă) al substanței de bază, adică $6.02\cdot10^{23}$ atomi ocupă volumul M/ρ iar un atom ocupă volumul $x(\text{cm}^3)$, adică

$$x\left(\text{cm}^3\right)=\frac{1}{6.02\cdot10^{23}}\cdot\frac{M}{\rho}$$

Numărul atomilor n_p ai substanțelor pure care revin 1 cm^3 este egal cu

$$n_p/\text{cm}^3=\frac{6.02\cdot10^{23}}{M(\text{g})}\cdot\rho\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$$

Întrucât $c(\text{at}\%)=\frac{n_i}{n_p}$, rezultă că numărul impurităților n_i la cm^3 este egal cu

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$n_i/\mathrm{cm}^3 = n_p/\mathrm{cm}^3 \cdot c(\mathrm{at}\%)$$

unde $c'\mathrm{at}\%(\mathrm{masă}) = \frac{n_i \cdot m_i}{n \cdot m}$. ($n_i$ numărul atomilor de impuritate solviți în eșantionul de studiat), m_i masa unui atom impuritate, numărul atomilor solventului, iar m masa unui atom al solventului. De mai sus rezultă că

$$c' \cdot 10^{-4}\%(\mathrm{masă}) = c \cdot 10^{-4}\,\mathrm{at}\% \frac{m_i}{m}$$

în general $m_i/m \cong 1$, de unde rezultă că

$$c' \cdot 10^{-4}\%(\mathrm{masă}) = c \cdot 10^{-4}\,\mathrm{at}\% \cdot$$

Puritatea unei substanțe poate fi caracterizată și printr-o altă mărime p.p.m. (part per million sau o milionime) ceea ce înseamnă o parte de impurități la un milion părți ale eșantionului întreg. Această mărime este egală cu

$$1\mathrm{p.p.m.} = 1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{at}\% = 0{,}0001\% = 1 \cdot 10^{-6}$$

Puritatea de p.p.m. corespunde purității exprimată și sub forma: 99,9999%, deoarece 0.0001% + 99.9999% = 100%. În anumite cazuri puritatea se exprimați prin indicarea numărului de cifre 9 pe care le conține concentrația exprimată în procente. Astfel puritatea de 99,9999% se poate exprima și ca 6*N*. Un alt exemplu 99,997% indică cantitatea de impurități de 0,003% = $30 \cdot 10^{-4}$at% = 30 p.p.m. sau 4N

9. Prin introducerea dislocațiilor în corp se consumă un anumit lucru mecanic, care se regăsește sub forma energiei elastice de deformare a rețelei cristaline concentrată în jurul dislocației. Energia dislocației este egală cu diferența dintre energia corpului care conține o dislocație și energia aceluiași corp în absența dislocației.

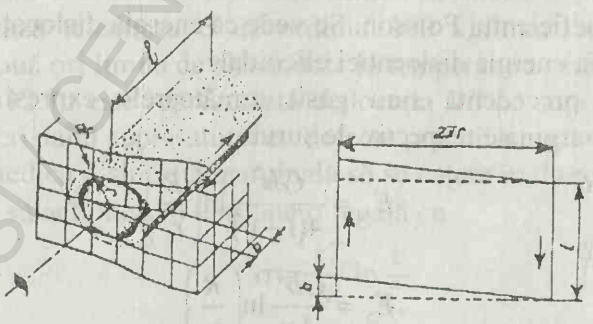


Fig. IV.9.1

Pe generatoarea cilindrului vom delimita un segment de lungime unitate, care se deplasează la formarea dislocației cu distanța dr. Suprafața măturată de acest segment în procesul de formare a dislocației este egală cu $dS = dl\,dr (dl = 1)$. Forța necesară pentru această deplasare este egală cu

$\tau_{dS} = \tau_{dr}$ (τ - tensiunea care produce deplasarea). Rezultă că energia dislocație este egală cu

$$E_S = \int_{r_0}^{R} \tau dr \frac{b}{2} \tag{1}$$

Pentru dislocația de șurub sau elicoidală, componenta tensiunii care produce deplasarea $\tau_{\theta z}$ este egală cu

$$\tau_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \tag{2}$$

unde G este modulul de forfecare, r – distanța până la care acționează câmpul elastic al dislocației, b – vectorul Burgers, iar $b/2$ reprezintă deplasare relativă a suprafețelor tăiate în modelul de explicare a formării dislocației. Dacă în (1) se introduce (2) se găsește

$$E_S = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \tag{3}$$

În cazul dislocației marginale componenta tensiunii, care produce deplasarea este egală cu

$$\tau_{\theta r} = \frac{G}{2\pi(1-\nu)} \frac{b \cos\theta}{r} \tag{4}$$

De-a lungul planului $y = 0$, $\cos\theta = 1$.

Introducând ultima expresie în (1), se găsește următoarea relație pentru energia dislocației marginale

$$E_m = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \tag{5}$$

unde ν este coeficientul Poisson. Se vede că energia dislocației marginale este mai mare decât energia dislocației elicoidale.

10. În problema precedentă s-au găsit următoarele expresii pentru energia dislocațiilor marginale respectiv de șurub.

$$E_m = \frac{Gb^2}{4(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right)$$
$$E_S = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \tag{1}$$

Având în vedere expresiile lui E_m și E_S date mai sus și datele problemei se obține

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ IAȘI

$$E_m = \frac{1}{1-\nu} E_S = 5 \cdot 10^{-3} \text{ erg/cm} \qquad (2)$$

$$E_S = (1-\nu) E_m = 3 \cdot 10^{-3} \text{ erg/cm}$$

11. Energia de formare a vacanțelor este cu mult mai mică decât cea a atomului interstițial, de aceea calculele vor fi efectuate numai pentru vacanțe. Folosind expresia energiei libere F pentru vacanțe (vezi problema 1), se găsește că varianta acesteia condiționată de migrarea vacanțelor spre dislocații, este egală cu

$$\frac{\partial F}{\partial n} = U + kT_0 \ln c \qquad (1)$$

Concentrația reală este egală cu

$$c_0 = \exp(-U/kT_0) \qquad (2)$$

După logaritmarea lui (2) și introducerea în (1) se găsește

$$\frac{\partial F}{\partial n} = kT_0 \ln \frac{c}{c_0} \qquad (3)$$

Tensiunea necesară pentru a împiedica cățărarea dislocației este egală cu variația energiei libere pe unitatea de volum, adică

$$\frac{\partial F}{\partial V} = \sigma = \frac{kT_0}{b^3} \ln \frac{c}{c_0}$$

Pentru cristalul care este călit la temperatura înaltă T, la temperatura T_0 este suprasaturat de vacanțe, iar

$$\sigma = \frac{U}{b^3}\left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

Pentru aluminiu $U \cong 0{,}7$ eV, deoarece călirea de la 600°C până la temperatura camerei creează tensiunea σ de ordinul 300 kgf/mm^2, ceea ce depășește aproape de două ori limita de elasticitate la temperatura camerei.

12. Pe figura IV.12.1a este reprezentată dislocația AB pe suprafața cilindrică de alunecare în cristalul suprasaturat cu defecte punctiforme.

Pentru a împiedica dislocația marginală să se cațere în direcția perpendiculară pe b , trebuie să acționeze o tensiune σ egală cu

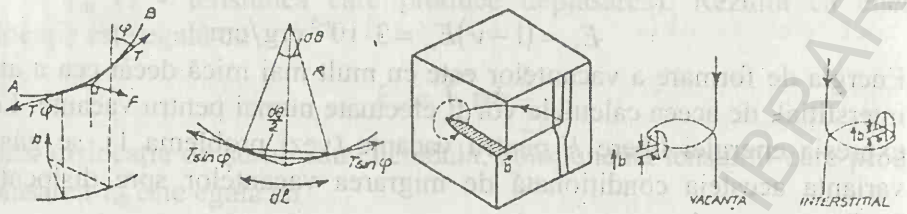
$$\sigma = \frac{kT}{b^3} \ln \frac{c}{c_0} \qquad (1)$$

Forța corespunzătoare pe unitatea de lungime a liniei de dislocație va fi

$$F = \frac{kT}{b^2} \ln \frac{c}{c_0} \qquad (2)$$

Pe figura IV.12.1b sunt indicate forțele care acționează asupra dislocației din cristal, suprasaturat cu defecte punctiforme.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



a) b) c) d)

Fig. IV.12.1

Considerând un element al liniei de dislocație *dl* ale cărui capete fac cu vectorul *b* unghiurile φ și φ', dislocația va fi în echilibru, dacă ea va fi orientată astfel ca forța tensiunii liniare *T* să fie egală cu forța *F*. Condiția de echilibru pentru componenta forței de tensiune paralele la *b* va fi dată de

$$T\cos\varphi' = T\cos\varphi \text{, adică } \varphi' = \varphi \tag{3}$$

Pentru componentele forțelor perpendiculare pe *b* (fig. IV.12.1b) condiția de echilibru are forma

$$2T\sin\varphi\cdot\sin\frac{d\theta}{2} = Fdl \tag{4}$$

Punând $\sin\theta \cong \theta = dl/R$ și având în vedere expresia forței *F* pentru raza de echilibru a cilindrului de alunecare obținem

$$P = \frac{Tb^2\sin\varphi}{kT\ln(c/c_0)} = \text{const} \tag{5}$$

Linia pentru care φ și *R* sunt constante va fi un helicoid cu axa paralelă cu *b*, de rază *R* și cu înclinarea φ.

Pentru a determina cum depinde semnul helicoidului de natura defectelor punctiforme, trebuie la început să se determine vectorul Burgers al dislocației. Vom folosi regula *FS/RH* (regula de la capăt la început, origine sau punct de plecare) sau regula șurubului drept. Pentru aceasta este necesar:

1) să alegem sensul pozitiv de-a lungul liniei disociației;

2) să ducem conturul Burgers, considerând pozitiv sensul de înconjur după regula burghiului (șurubului) drept;

3) să ducem vectorul Burgers care leagă capătul conturului Burgers cu originea lui.

Din fig. IV.12.1c se vede că pentru segmentul dislocației de șurub sensul pozitiv al conturului este opus vectorului $\vec{b}$. Transformăm acest segment al dislocației de șurub în helicoid, impunându-i să interacționeze cu bucla de dislocație prismatică. Semnul helicoidului se determină astfel încât vectorul $\vec{b}$ să rămână neschimbat.

BUNDESZENTRALUNIVERSITY LIBRARY

Pe fig. IV.12.1d sunt reprezentate helicoidele formate la interacțiunea bulelor prismatice "de vacanță" și de interstițiali. Pentru vacanțe helicoidul este orientat în sensul acelor de ceas, iar pentru atomii interstițiali, în sens opus acelor de ceas.

13. Frecvența de rezonanță a buclei de dislocație este dată de

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\pi}{2l_c\pi}\sqrt{\frac{0{,}5Gb^2}{\pi\rho b^2}} = \frac{v_t}{2l_c}\sqrt{\frac{0.5}{\pi}}$$

unde $v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}} = 2{,}5\cdot 10^5$ cm/s este viteza undelor transversale în NaCl în direcția [100]. Dacă se înlocuiesc valorile lui l_c se obține $\nu_0 = 5 \div 500$ MHz.

14. Caracteristica de frecvență a decrementului logaritmic ia valoarea constantă a lui l_c în funcție de valoarea amortizării ce are două forme:
$D \gg 1$ sau $d \gg \omega_0$ $(\Omega^2/D^2 \to 0)$, caracteristica de frecvență a decrementului este liniară până aproape de frecvența de rezonanță ν_0. La frecvența de rezonanță $\nu = \nu_0$, decrementul trece prin maxim, a cărui ascuțime depinde de d, după care la $\nu \gg \nu_0$, decrementul depinde de frecvența ca $1/\nu^3$.
Pentru amortizări mari (cazul real) $D \approx 1$ sau $d \gg \omega_0$ la început decrementul depinde liniar de frecvență până la maxim, care are loc la o frecvență mai mică decât ν_0. Pulsația maximului de rezonanță este $\omega_m = \frac{\omega_0^2}{d}$. În domeniul frecvenței de rezonanță decrementul variază invers proporțional cu puterea întâi a frecvenței și apoi se micșorează ca $\frac{1}{\omega^3}$.

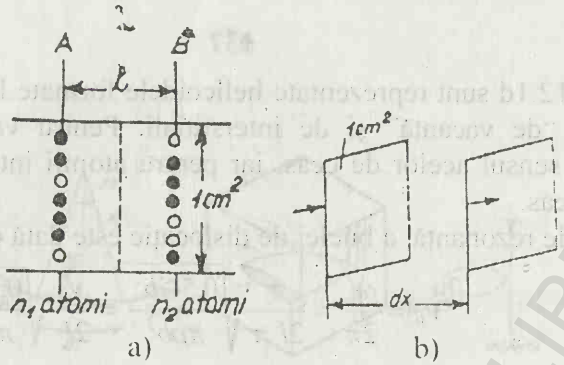
15. Din teoria mișcării browniene se găsește următoarea expresie pentru coeficientul de difuzie :

$$D = \frac{\overline{x^2}}{2t} = 4{,}7\cdot 10^{-22}\ \mathrm{m^2/s}$$

unde $\overline{x^2}$ este deplasarea pătratică medie a particulelor după intervalul de timp t.

16. Vom considera două suprafețe plane paralele de atomi interstițiali (atomi aflați între noduri), care se găsesc la distanța l unul față de altul (fig. IV.16.1a). Fie n_1 și n_2 numărul corespunzător de noduri ocupate. Un atom efectuează ν salturi pe secundă.
Rezultă că N atomi efectuează $N\nu$ salturi pe secundă. Dacă N este numărul total de atomi, atunci pe secundă se produc $N\nu$ salturi. De aici găsim că frecvența ν poate fi calculată raportând numărul de atomi care efectuează salturi într-o secundă la numărul total de atomi.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



a) b)

Fig. IV.16.1

Fluxul de difuzie a atomilor prin suprafețele AB este egal cu

$$J = \frac{1}{2} n_1 \nu - \frac{1}{2} n_2 \nu \tag{1}$$

Factorul 1/2 a fost introdus deoarece jumătățile de salturi atomice se produc într-un sens pe o direcție, iar cealaltă jumătate se face în sens opus pe aceeași direcție.

Concentrația de volum a atomilor interstițiali $c = \frac{n}{l}$ și dacă $l \approx h$, atunci

$$J = \frac{1}{2} h \nu (c_1 - c_2); \; c_1 - c_2 = \frac{\partial c}{\partial x} h \tag{2}$$

De aici obținem

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \tag{3}$$

Considerăm suprafețele unitate așezate la dx (fig. 4.16.3b)

$$\frac{\partial c}{\partial x} dx = J - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} dx \right) = -\frac{\partial J}{\partial x} dx \tag{4}$$

Variația concentrației în timp va fi egală cu

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \tag{5}$$

Pentru ca un atom interstițial să treacă dintr-o poziție în alta vecină trebuie să i se comunice o energie suplimentară pentru ca el să "răzbată" printre atomii matriței rețelei.

Presupunem că acest proces este întâmplător, fapt pentru care se poate presupune că frecvența lui se poate exprima prin

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta U / kT)$$

unde ν_0 este o constantă

ΔU - bariera de potențial dintre pozițiile vecine interstițiale

T - temperatura absolută

k - constanta Boltzmann

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se poate admite că există poziții interstițiale ocupate și libere și procesul este întâmplător dacă difuzia atomilor interstițiali are loc în soluții solide foarte diluate, slabe. Această presupunere nu este justă în cazul difuziei atomilor de substituție S, unde sunt foarte importante efectele de corelație. Astfel, un atom de substituție S poate face un salt în nodul vacant V. Dacă vacanța nouă nu se îndepărtează sau nu se apropie de alta, este foarte probabil ca S și V din nou să-și schimbe locurile, adică difuzia nu mai va fi un proces întâmplător.

17. Cantitatea de substanță care a difuzat în timpul dt prin suprafața de secțiune S este egală cu

$$dm = -D\frac{\Delta c}{y}Sdt \tag{1}$$

unde $\frac{\Delta c}{y}$ este scăderea concentrației de-a lungul stratului de grosime z. Considerând concentrația la limita stratului constantă se poate lua creșterea grosimii stratului proporțională cu cantitatea de substanță difuzionată adică

$$dm = kSdy \tag{2}$$

unde k - coeficient de proporționalitate.
În acest caz

$$D\frac{\Delta c}{y}dt = kdy;\ D\frac{\Delta c}{k}dt = ydy \tag{3}$$

Integrând se vede că

$$D\frac{\Delta c}{k}t = \frac{y^2}{2} \tag{4}$$

Punând $D\frac{\Delta c}{k} = p$ – constant , din (4) se obține

$$y^2 = 2pt$$

18. Frecvența deplasării atomului pentru rețeaua siliciului este legată de coeficientul de difuzie D prin relația valabilă pentru cristalele cubice

$$D = \nu\frac{a^2}{6};\ a = 5.43\,\text{Å} \tag{1}$$

unde a este parametrul rețelei cristalului . Se știe că

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{2}$$

Din (1) și (2) se obține

$$T = -\frac{E}{k\ln\dfrac{6D_0}{a^2 f}} = 260K \tag{3}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

19. Din teoria lui Cottrell, a interacțiunii elastice dintre defectele punctiforme și dislocație se găsește pentru distanța x expresia

$$x = \left(\frac{ADT}{kT} \right)^{\frac{1}{3}}$$

unde $A \cong 5 \cdot 10^{-20}\ \text{dyn} \cdot \text{cm}^2$ pentru toate metalele. Pentru cele două tipuri de defecte avem din raportul dat anterior

$$\frac{x_v}{x_{imp}} = \left(\frac{D_v}{D_{imp}} \right)^{\frac{1}{3}} = 10^5$$

Rezultă de mai sus că după un timp de aproximativ două ore impuritățile practic nu se deplasează în comparație cu vacanțele care parcurg un drum în același timp și la aceeași temperatură de aproximativ 10^5 ori mai mare. Acest fapt se explică datorită mobilităților diferite ale particulelor care difuzează.

20. Coeficientul de difuzie D depinde de temperatură conform legii lui Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT} \right);\ E = E_m + E_f \qquad (1)$$

unde E se numește energie de activație și este egală cu suma dintre energia de migrație E_m și energia de formare a defectului E_f. S-a stabilit că mecanismul de difuzie prin vacanțe predomină la rețelele cfc a metalelor și aliajelor (soluții solide de substituție) și de asemenea acționează în rețelele cvc. metalele cu rețele hexagonale, cristalele ionice și oxizi. Coeficientul D_0 este dat de

$$D_0 = \gamma a^2 f \nu_0 \exp\left(\frac{S_m + S_f}{R} \right) \qquad (2)$$

unde γ - factor geometric egal cu 1 pentru metale cu rețele cvc și cfc:

a - parametrul rețelei:

f - factor de corelație egal cu 1 și 0.72 pentru autodifuzie în metalele cu rețelele cfc respectiv cvc:

ν_0 – frecvența de oscilație a atomilor rețelei (frecvența Debye):

S_m și S_f - entropiile de migrație respectiv de formare a vacanțelor $S_m + S_f \cong 5R$. Pentru anumite metale S_f = R (constanta gazelor perfecte). Coeficientul de autodifuzie D_a este dat de

$$D_a = 2a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{S_m + S_f}{kT} \right) \exp\left(\frac{E_m}{kT} \right) \exp\left(-\frac{E_f}{kT} \right) \qquad (3)$$

unde c este concentrația vacanțelor iar D_v – coeficientul de difuzie al vacanțelor

Din expresia

$$D = \nu a^2 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \tag{4}$$

unde $a = 4.282$ Å este constanta rețelei de natriu, se găsește

$$D \cong 10^{-15}\ \mathrm{m^2/s}\,.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL V
SOLUȚII SOLIDE, TRANZIȚII DE FAZĂ. CREȘTEREA CRISTALELOR

1. Tranzițiile de fază de ordinul I sunt însoțite de variația în salturi a entropiei S și volumului V. Asemenea tranziții sunt însoțite și de un efect termic de absorbție sau eliminare de căldură

$$\Delta H = T\Delta S \tag{1}$$

În acest caz între valorile de echilibru T și p la aceste tranziții există următoarea legătură:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \tag{2}$$

În categoria tranzițiilor de fază de ordinul I intră tranzițiile stărilor de agregare, transformările alotropice etc.

Tranzițiile de fază de ordinul II sunt însoțite de variația în salt a căldurii specifice la presiune constantă c_p, a coeficientului dilatației în volum β, a coeficientului de compresibilitate χ. Aici $\Delta S = \Delta V = 0$ și deci $\Delta H = 0$ și nu avem efecte termice.

În tranzițiile de fază de ordinul I starea sistemului se schimbă în salturi, iar în tranzițiile de fază de ordinul II schimbările sunt continue, neîntrerupte, dar apariția noului element de simetrie (de exemplu simetria la umplerea nodurilor rețelei cu atomi în procesele de ordonare sau în simetria de orientare a spinilor la tranzițiile magnetice) se face sub formă de salturi.

În tranzițiile din aliaje apare o nouă variabilă termodinamică – concentrația, care pentru soluțiile binare are forma

$$x\% = \frac{P_1 / A_1}{P_1 / A_1 + P_2 / A_2} \cdot 100 \tag{3}$$

unde x - % (at), p - % (masă), A – masele atomice.

Un aliaj se obține prin topirea unor substanțe (materiale) simple, de exemplu topirea a două sau mai multe metale. Substanțele simple ce formează aliajul pot forma compuși chimici, dacă reacționează între ele sau se pot solvi unele în altele formând soluții.

Dacă componentele A și B nu se solvă sau nu reacționează între ele, atunci ia naștere un amestec mecanic format din două faze diferite A și B. În aliajele metalice pot exista soluții solide, faze intermediare, combinații chimice.

Soluția solidă reprezintă un amestec atomic omogen a două sau mai multor componente, a cărei compoziție se poate modifica continuu fără a se modifica omogenitatea.

În anumite sisteme, componentele se dizolvă unele în altele nelimitat. Combinațiile chimice sunt omogene, dar ele se caracterizează printr-o compoziție strict determinată. Valorile energiilor libere indică care anume stări sunt mai stabile, omogene sau sunt amestec de faze. Soluțiile solide ordonate reprezintă faze intermediare între combinațiile chimice și soluțiile solide.

La interacțiunea atomilor componentelor pot apare efectele: mecanic (efectul energiei de deformație), de valență (efect coulombian) și efect chimic.

Pentru a găsi expresia entropiei de amestec S, vom proceda astfel: presupunem că avem N atomi și N noduri cristaline. Numărul total de distribuții ale celor N atomi și N noduri va fi egal cu N și reprezintă tocmai probabilitatea W_1 ca sistemul să ocupe acea stare. Entropia sistemului este dată de

$$S_1 = k \ln W_1 = k \ln N, \tag{4}$$

unde k este constanta lui Boltzmann.

Dacă soluția este binară AB, atunci numărul distribuțiilor pentru fiecare tip de rețea va fi $N_A!$ și $N_B!$, iar entropia sistemului format din amestecul celor două substanțe va fi egală cu

$$S_2 = k \ln W_2 = k \ln N_A! N_B! \tag{5}$$

unde W_2 este probabilitatea ca sistemul să fie format din cele două tipuri de atomi A și B. Entropia de amestec va fi egală cu

$$S = S_1 - S_2 \tag{6}$$

Dacă se ține seama că

$$N = N_A + N_B \text{ și } c = \frac{N_A}{N} \tag{7}$$

și dacă se folosește formula lui Stirling se găsește pentru S

$$S = -kN\left[c \ln c + (1-c)\ln(1-c)\right] \tag{8}$$

S este egală cu zero pentru $c = 0$ și $c = 1$ și trece prin maxim la $c = \frac{N_A}{N}$.

Concentrația corespunzătoare maximului entropiei se găsește din relația

$$\frac{\partial S}{\partial c} = c;\ \ln c = \ln(1-c);\ c = \frac{1}{2};\ kN = r \tag{9}$$

și deci

$$S_{max} = R \ln 2;\ R - \text{const. gazelor ideale} \tag{10}$$

2. Energia liberă F a soluției solide, care depinde numai de concentrație, este dată de expresia

$$F = Nzc(1-c)U_a + RT\left[c \ln c + (1-c)\ln(1-c)\right] \tag{1}$$

unde $z = 12$ este numărul de coordinație, c - concentrația. Energia liberă raportată la un atom se definește ca

$$f = \frac{F}{N} : kN = R,\ R - \text{const. gazelor perfecte} \qquad (2)$$

unde N – numărul lui Avogadro. Ecuația curbei solubilității se determină din condiția $\frac{\partial S}{\partial c} = 0$. Din (1) și (2) și condiția $\frac{\partial f}{\partial c} = 0$ se găsește

$$\frac{zU_a}{kT} = \frac{\ln\frac{1-c}{c}}{1-2c} \qquad (3)$$

Din (3) se obține temperatura corespunzătoare curbei solubilității la $c = 0.5$. Dacă se înlocuiește $c = 0.5$, apare nedeterminare în (3). Dacă se aplică regula lui l'Hôpital în (3), rezultă

$$\frac{zU_a}{kT} = \frac{\frac{1-c}{c}\cdot\frac{1}{-2}}{\frac{c^2}{-2}} = \frac{1}{2c(1-c)} = 2; \quad c = \frac{1}{2} \qquad (4)$$

Din (4) se obține

$$U_a = \frac{2kT}{z} \approx 2.53.10^{-21}\,\text{J}.$$

3. Pentru a rezolva problema, se pleacă de la expresia energiei corpului solid

$$U = \frac{1}{2}Nz\left[cU_{AA} + (1-c)U_{BB} + 2c(1-c)U_a\right]. \qquad (1)$$

unde $U_a = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$ este energia de amestec, iar U_{AA}, U_{BB}, U_{AB} sunt energiile de interacțiune ale atomilor vecini, considerate constante și care sunt funcție de așezarea reciprocă a atomilor constituenți. Primii doi termeni din (1) depind liniar de concentrație. Ultimul termen dă o dependență parabolică de concentrație și poate fi pozitiv sau negativ.

Condițiile $U_{AB} < \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$ sau $U_a < 0$ sunt favorabile formării soluțiilor solide și a compușilor chimici. Dacă $U_a > 0$, este favorabilă formarea amestecului eterogen de cristale.

Pentru metalul pur la $c = 1$

$$U = \frac{1}{2}NzU_{AA} \qquad (2)$$

unde z – este numărul de coordinație. Din (2) rezultă ($N = 1$ mol, $z = 12$)

$$U_{AA} = \frac{2U}{Nz} \approx 0.6\ \text{eV} \qquad (3)$$

4. Numărul atomilor în celula unitate este egal cu

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

$$n = \rho \frac{V}{Au} \; ; V_a = a^3 \tag{1}$$

unde $u = 1.65 \cdot 10^{-24}$ g – unitatea atomică de masă, A – masa atomică medie a aliajului

$$A = \frac{100}{\frac{P_1}{A_1} + \frac{P_2}{A_{Fe}} + \frac{P_3}{A_{Mn}}} = \frac{100}{\frac{1,34}{12} + \frac{12,3}{54,93} + \frac{86,36}{55,84}} = 53,13 \tag{2}$$

Dacă se înlocuiește în (1) masa A, se obține $n \approx 4,25$. Se vede că celula elementară este de tip cfc și deci în austenită sunt atomi de penetrație.

5. Energia de sublimare Q pentru metal se determină ca variația energiei interne a sistemului la ruperea completă a legăturilor dintre atomi (trecerea cristalului în stare de vapori). Neglijând variația în acest caz a energiei mișcării termice a atomilor și a interacțiunii altor atomi, în afara vecinilor celor mai apropiați găsim din relația

$$U_0 = \frac{1}{2} N \left[U_{AA} (1-x)^2 + U_{BB} x^2 + 2U_{AB} x(1-x) \right] \tag{1}$$

unde U_0 este energia rețelei cristaline la 0 K, x concentrația. La $x = 0$ adică pentru componentul A, vom obține

$$L_A = U_A = \frac{1}{2} NzU_{AA} \; ; U_{AA} = \frac{2L_A}{zN} \tag{2}$$

Pentru cupru $L_A = Q_A = 81$ kcal/mol și $z = 12$ (cfc) și deoarece avem 1 mol, rezultă $N = 1$ deci $U_{Cu\text{-}Cu} = 0.6$ eV.

6. Numărul de coordinație pentru rețeaua cristalină de tipul diamantului este egal cu patru și fiecare legătură aparține simultan la doi atomi de carbon, de aceea numărul total de legături pentru N atomi este egal cu

$$\frac{4N}{2} = 2N = 2mN_0 / A \tag{1}$$

unde N_0 este numărul lui Avogadro, A masa atomică relativă a carbonului. De mai sus rezultă pentru energie valoarea

$$E = 2mN_0E_0/A = 6.1 \text{ kcal}, \; 1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J} \tag{2}$$

7. Pentru aliajul neordonat Cu_3Au röentgenograma este caracteristică metalelor pure aur și cupru, adică corespunde rețelei cfc și deci apar maxime de difracție date de planele cristaline care au indicii (hkl) ori toți pari, ori toți impari. Liniile cu indici (hkl) micști lipsesc. Pentru aliajul ordonat amplitudinea de structură cu indici micști este diferită de zero și deci pe tabloul de difracție apar reflexii de la planele cu indicii (hkl) micști, adică (100), (110), (210), (211) și altele.

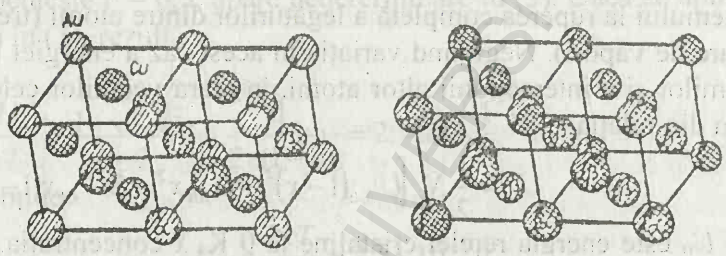
8. Parametrii care caracterizează gradul ordinii îndepărtate se exprimă prin relația

$$\Phi = r_\alpha - w_\beta \qquad (1)$$

unde r_α este fracțiunea de locuri ale rețelei α ocupate corect de atomii A. w_β reprezintă fracțiunea de locuri ale rețelei β ocupate incorect în locul atomilor B de către atomii A. Ultima relație este echivalentă cu expresia mai des folosită

$$\Phi = \frac{r - X_A}{1 - X_A}, \qquad (2)$$

unde X_A este fracția atomică a componentului A. La o ordonare perfectă $\Phi = 1$ ($r_\alpha = 1$ și $w_\beta = 0$). La o distribuție întâmplătoare a atomilor A și B în



a) b)

Fig. V.8.1

locurile α și β ale rețelei $\Phi = 0$ ($r_\alpha = X_A$ și $w_\beta = X_A$). Gradul ordinii îndepărtate poate lua și valori intermediare. Pe fig. V.8.1 este ilustrată ordinea îndepărtată a rețelei cfc și reprezintă o soluție solidă Cu-Au care are compoziția $X_{Au} = 0{,}25$ $X_{Cu} = 0{,}75$ adică corespunde formulei chimice $AuCu_3$. Dacă locurile din nodurile rețelei le notăm cu α, iar cele de pe fețe cu β, atunci ordonarea completă apare în cazul în care toate pozițiile α sunt ocupate de atomii de Au, iar toate pozițiile β sunt ocupate de atomii de Cu. În lipsa ordonării îndepărtate 1/4 din locurile α și β sunt ocupate de către atomii de Au, iar 3/4 de atomii de Cu. Pe fig. V.8.1a se dă modificația $AuCu_3$ ordonată la temperaturi joase unde atomii de Au ocupă colțurile celulei (nodurile α), iar atomii de Cu nodurile β ale rețelei. Pe fig. V.8.1b se dă această soluție solidă la temperatura de 380°C cu rețea cfc, dar structura dezordonată. Probabilitatea ca nodurile rețelei cfc să fie ocupate de atomii de Cu este egală cu 0,75, iar de către atomii de Au cu 0,25.

Din ecuația (2) rezultă

$$r_\alpha = \Phi(1 - X_{Mn}) + X_{Mn}$$
$$r_\beta = \Phi(1 - X_{Ni}) + X_{Ni} \qquad (3)$$

La $\Phi = 0{,}5$ obținem $r_\alpha = 0{,}625$, $w_\beta = 0{,}125$, $r_\beta = 0{,}875$, $w_\alpha = 0{,}375$. Rezultă că se poate alcătui următorul tabel

Φ	r_α	r_β	w_α	w_β	fig.V.8.1
1.00	1.00	1.00	0	0	a
0.75	0.81	0.94	0,19	0.06	a
0.50	0.62	0.88	0,38	0.12	a
0.25	0.44	0.81	0,56	0.19	a
0	0.25	0.75	0,75	0.25	b

9. Din ecuația (2) (problema 8) rezultă

$$r_\alpha = 0.67(1-0.45)+0.45 = 0.82; r_\beta = 0.67(1-0.55)+0.55 = 0.85$$

$$w_\alpha = 0.18 \qquad w_\beta = 0.15$$

10. Combinațiile electronice apar datorită unor particularități ale legăturii metalice, a cărei stabilitate este determinată de valoarea concentrației electronilor și de configurația locurilor libere, în timp ce distribuția atomilor în aceste locuri are o importanță secundară. În aceste combinații, distribuția atomilor poate fi ordonată cât și neordonată, iar compoziția materialului diferă puțin de raportul stoechiometric al elementelor. Aceste combinații apar între metalele clasei I-a (metalele de tranziție și metalele primei grupe din sistemul periodic al elementelor) și metalele clasei a VII-a (grupa II și III al sistemului periodic). În tabel se dau metalele care formează combinații electronice.

Clasa I					Clasa II			
Mn	Fe	Co Rh	Ni Pd Pt	Cu Ag Au	Be Mg Zn Cd	Al	Si Ge Sn	As Sb Bi
0	0	0	0	1	2	3	4	5
Valența								

Conform regulii concentrației electronice a lui Hume-Rothery concentrațiile electronice se caracterizează prin raportul N_e/N_a.

Acest raport este egal cu 3/2 în cazul soluțiilor solide cu rețea cvc = faza β. Pentru rețeaua cubică complexă, raportul $N_e/N_a = 21/13$. În acest caz celula conține 52 de atomi și faza se notează cu γ. În cazul soluțiilor solide care formează rețeaua hexagonală compactă (hc) $N_e/N_a = 7.4$ iar faza se notează cu ε. Soluțiile solide care conțin metale cu rețeaua cfc pot să se formeze până la concentrația electronică de 1.4. La valoarea aceluiași raport egală cu 3/2 este posibil să se formeze o rețea cubică complexă în care celula elementară conține 20 de atomi în faza β' și de asemenea cu împachetare compactă. De

exemplu Cu_3Ga la temperaturi înalte formează rețea cvc, iar la temperaturi joase formează rețea hc.

Din teoria zonală se cunoaște că stabilitatea structurii cristaline depinde de energia gazului electronic. Cea mai stabilă structură corespunde stării cu energia cea mai mică, în care electronii de valență ocupă complet prima zonă Brillouin. Volumul rețelei este egal cu volumul sferei Fermi tangentă la prima zona Brillouin.

Pentru rețeaua cfc prima zonă corespunde difracției radiațiilor X, electronilor sau neutronilor pe planul cristalin (111).

Volumul primei zone este aproximativ egal cu

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi p_{max}^3 = \frac{4}{3}\pi \frac{h^3}{\lambda^3} = \frac{N_e}{2}\frac{h^3}{V}, \tag{1}$$

unde V este volumul unei stări cuantice, N_e numărul electronilor de valență, p_m impulsul, λ lungimea de undă și h constanta lui Planck. Din (1) se găsește

$$\lambda = \left(\frac{4}{3}\pi\frac{2V}{N_e}\right)^{1/3} = \left(\frac{8\pi V}{3N_e}\right)^{1/3} \tag{2}$$

Lungimea de undă se găsește din legea Bragg și pentru $n = 1$ rezultă că distanța interplanară pentru planele (111) este egală cu

$$d = \frac{\sqrt{3}}{3}a; \theta = 90°; \lambda = \frac{2\sqrt{3}}{3}a. \tag{3}$$

Întrucât volumul celulei elementare $V_a = a^3$, iar unei celule îi revin 4 atomi, numărul de atomi conținuți în volumul V este egal cu

$$N_a = \frac{4V}{a^3}; \ a = \left(\frac{4V}{N_a}\right)^{1/3} \tag{4}$$

Din ultimele relații se găsește λ. Egalând (2) cu (3) se obține

$$\frac{N_e}{N_a} = \frac{8\pi V}{12V}\frac{3}{2\sqrt{3}} = \frac{\pi\sqrt{3}}{4} = 1{,}36 \approx 1{,}4 \tag{5}$$

Concentrația electronică mai poate fi calculată folosind rețeaua reciprocă a rețelei cristaline date. În acest caz, indicii planelor cristaline reflectante pentru rețeaua cfc sunt (111), (200), (220). Acești indici reprezintă coordonatele nodurilor în rețeaua reciprocă. Nodul cel mai apropiat de originea rețelei are coordonatele [[111]], iar vectorul corespunzător reciproc care leagă originea cu acest nod este egal cu

$$B_{111} = \frac{1}{d_{111}}. \tag{6}$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a construi prima zonă Brillouin se găsesc vectorii reciproci cei mai scurți și se duc planele mediatoare. Prima zonă reprezintă combinația octaedrului {111} cu cubul {200}.

Concentrația electronică mai poate fi calculată și în alt mod. Volumul primei zone raportată la un nod al rețelei reciproce este egal cu

$$V_z = \frac{1}{2}\left(\frac{2}{a}\right)^3 = \frac{4}{a^3} \tag{7}$$

Raza sferei tangentă la fețele octaedrului și deci înscrisă în acesta este egală cu

$$r = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{3}}{a} \tag{8}$$

Volumul sferei va fi egal cu

$$V_S = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{2a^3} \tag{9}$$

Numărul stărilor electronice ce aparțin primei zone este egal cu volumul sferei. Concentrația electronică este dată de raportul dintre numărul electronilor de conducție N_e în aliaj la numărul atomilor N_a este egală cu dublul raportului volumelor.

$$\frac{N_e}{N_S} = 2\frac{V_S}{V_z} = 2\frac{\pi\sqrt{3}}{8} \approx 1{,}36. \tag{10}$$

Ultima expresie coincide cu (5) și este caracteristică aliajelor cu rețea cfc – faza α. În cazul aliajelor cu rețea cvc (faza β) planele reflectante sunt (110), (200), (211), (220), (310) etc. Prima zonă Brillouin este limitată de planele dodecaedrului rombic (111). Volumul primei zone raportată la un nod al rețelei reciproce este egal cu

$$V_z = \frac{1}{4}\frac{8}{a^3} \tag{11}$$

Raza și volumul sferei înscrise în dodecaedru sunt egale cu

$$r = \frac{2}{a}\frac{\sqrt{2}}{4} = \frac{1}{a\sqrt{2}}; \quad V_S = \frac{4\pi}{3} \quad r^3 = \frac{2\pi}{3\sqrt{2}a^3}. \tag{12}$$

Din ultimele relații, la fel ca și la rețeaua cfc, se găsește concentrația electronică

$$\frac{N_e}{N_a} = 2\frac{V_S}{V_z} = \frac{\pi\sqrt{2}}{3} = 1{,}48$$

Ultima valoare este apropiată de valoarea 3/2 găsită experimental.

11. 1. Sistemul CuZn. Să notăm cu

x – numărul atomilor de Cu care conțin x electroni de valență

y – numărul atomilor de Zn care conțin $2y$ electroni de valență

Concentrația electronică este dată de

$$\frac{x+2y}{x+y}=1{,}5 \qquad (1)$$

Rezultă că x = 50% atomi Cu și y = 50% atomi Zn. Știind masele atomice A_{Cu} = 63,54 și A_{Zn} = 65,38, rezultă că masa cuprului este egală cu $x\cdot A_{Cu}$ = 31,770, iar masa zincului $y\cdot A_{Zn}$ = 32,690.

Masa combinației este dată de suma celor două mase, adică 64,460. Concentrația procentuală a elementului se găsește folosind expresia următoare

$$\text{Cu}\,\% = \frac{x_{Cu}A_{Cu}}{x_{Cu}A_{Cu}+x_{Zn}A_{Zn}}\cdot 100 = \frac{1}{1+\dfrac{x_{Zn}A_{Zn}}{x_{Cu}A_{Cu}}}\cdot 100 \qquad (2)$$

Din ultima expresie găsim

$$\text{Cu}\% = \frac{31{,}77}{64{,}46}\cdot 100 = 49{,}28\%;\ \text{Zn}\% = \frac{32{,}64}{64{,}46}\cdot 100 = 50{,}6\%$$

2. Procedăm asemănător și cu aliajul Au-Al de unde obținem

$$\frac{x+3y}{x+y}=1{,}61=\frac{21}{13};\ x+y=100;\ x=69{,}5\%$$ atomi Au, y = 30,5% atomi Al.

Știind A_{Al} =26,97, A_{Au}=197,2 se găsește Au% = 94,5%, Al% = 5,5%.

Pentru aliajul Ag-Sn se găsește

$$\frac{x+4y}{x+y}=1{,}75;\ x+y=100;\ x=75\%$$ atomi Ag; y = 25% atomi Sn;

$$A_{Ag}=107{,}88;\ A_{Sn}=118$$

În final găsim

$$\text{Ag}\% = 73{,}1\%;\ \text{Sn}\% = 26{,}9\%$$

12. Deoarece sistemul este în echilibru static, rezultanta forțelor din plan este nulă. Construind poligonul forțelor (fig. V.12.1), în cazul nostru triunghiul forțelor vom putea găsi relațiile cerute. Dacă se aplică teorema sinusurilor triunghiului forțelor și se are în vedere că $\sin(\pi-\beta)=\sin\beta$, etc., se găsește relația cerută. Dacă $\alpha=\beta=\gamma=120°$ din enunț ($\gamma=\Psi+\theta$) rezultă expresia

$$\sigma_{\alpha\beta}=\frac{\sigma_{\alpha\beta}+\sigma_{\beta\gamma}}{2}$$

Triunghiul de mai sus este isoscel și deci forțele sunt egale.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

a) b)

Fig. V.12.1

În agregatul cristalin grăunții sunt distribuiți haotic și deci $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\gamma} = \sigma_{\beta\gamma}$. Rezultă astfel că forma secțiunii grăunților în acest caz este aceea a unui poligon hexagonal. Grăunții care au un număr mai mare sau mai mic de fețe nu sunt stabili.

13. Energia graniței grăunților se manifestă sub forma unei forțe de întindere, adică este echivalentă acțiunii tensiunii superficiale (fig. V.13.1). Vom considera un sistem de vectori de forma

$$\sigma_g = 2\gamma_s \cos\frac{\theta}{2},$$

de unde rezultă

$$\gamma_s = \frac{\sigma_g}{2\cos\frac{\theta}{2}} = 1490 \text{ erg/cm}^2$$

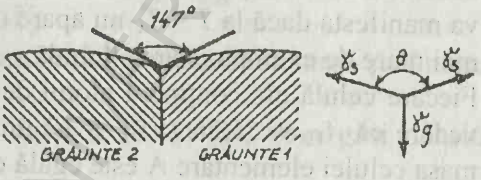


Fig. V.13.1

14. a) După cum se știe, pentru celula cfc $a = 2R\sqrt{2}$ =3,654Å. Prin pătrunderea atomului de carbon această distanță a devenit

$$2\,(R_{Fe} + R_C) = 4{,}084 \text{ Å}$$

Rezultă că distanța s-a modificat cu 0,434 Å.

b) Pentru rețeaua cvc constanta rețelei este egală cu

$$a = 4\,R/\sqrt{3} = 2{,}905 \text{ Å}$$

Se vede că variația distanței dintre atomi este egală cu

$$\Delta a = (4{,}084 - 3{,}654) \text{ Å} = 1{,}11 \text{ Å}$$

15. Variația energiei libere dF este dată de

$$dF = dE - TdS - SdT;\ dE = dQ = C_p dT;\ dF = CdT - T\frac{C_p dT}{T} - SdT = -SdT$$

Prin integrarea ultimei expresii găsim

$$F = F_0 - \int SdT\ ;\ F_0 = E_0 - S_0T_0;\ S_0 = 0;\ S = S_0 + \int \frac{C_p dT}{T}$$

În final obținem

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

$$F = F_0 - \int_0^T \left(\int_0^T \frac{C_p dT}{T} \right) dT$$

Cu creşterea temperaturii, energia liberă a metalului pur scade datorită creşterii entropiei, fapt care duce la creşterea dezordinii, în urma agitaţiei termice. Pe fig. V.14.1 se reprezintă dependenţa lui $F(T)$ pentru două structuri cristaline. Panta curbei creşte cu creşterea căldurii specifice a reţelei şi este legată de frecvenţa de vibraţie a ionilor ce formează reţeaua. Pentru prima structură (I) E_0 şi C_p sunt mici, iar pentru structura II aceiaşi parametri sunt mari. La $T < T_C$ se vede că $F_1 < F_2$, deoarece $E_{01} < E_{02}$ şi $S_2 > S_1$. Deci structura II este stabilă. Polimorfismul se va manifesta dacă la $T < T_C$ nu apare o structură şi mai stabilă cu o entropie şi mai mare de exemplu starea lichidă.

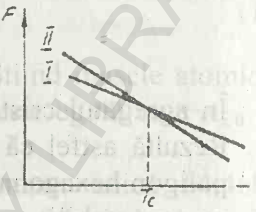


Fig. V.14.1

16. Fiecare celulă cfc conţine 4 atomi de fier şi 2/25 atomi de carbon. Având în vedere că $A_{Fe} = 55{,}86$ şi $A_C = 12$ unităţi de masă atomică (u) se găseşte că masa celulei elementare A este egală cu

$$A = 4A_{Fe} + 0{,}08\,A_C = 224{,}36 \cdot \qquad (1)$$

Conţinutul de carbon în procente va fi egal cu

$$\frac{0{,}08\,A_C}{A} \cdot 100 = 0{,}43\%\ \text{masă} \qquad (2)$$

17. Concentraţia aliajului se găseşte cu ajutorul expresiei

$$n(\text{at})\% = \frac{p_1 / A_1}{p_1 / A_1 + p_2 / A_2} \cdot 100 \qquad (1)$$

unde $p_1/A_1 = 1{,}57379$ moli Cu; $p_2/A_2 = 0{,}000017$ moli Ni.
Numărul total de moli în aliaj este de 1,573807.
În ultimele relaţii rezultă

$$n_{Cu}(\text{at})\% = \frac{1{,}57379}{1{,}573807} = 99{,}9989\%; n_{Ni}(\text{at})\% = 0{,}0011\% = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$$

Admiţând că masele atomice ale atomilor de cupru şi nichel sunt aproximativ egale adică $m_{Cu} = m_{Ni}$ se vede că la 10^5 atomi ai soluţiei există un singur atom de nichel. Deoarece celula conţine 4 atomi rezultă că cei 10^5 atomi formează $10^5/4 = 2{,}5 \cdot 10^4$ celule elementare.
Presupunând că atomii de nichel sunt distribuiţi uniform rezultă că ei se vor găsi unii faţă de alţii la distanţele

$$d = \sqrt[3]{25 \cdot 10^3}\, a = 105\ \text{Å}$$

Datorită acestor atomi, proprietăţile electrice şi optice ale cuprului se modifică sensibil.

18. 1) Pentru dizolvarea prin substituție vom avea

$$\frac{1,7}{12} = 0,1415 \text{ moli C}; \quad \frac{98,3}{5,85} = 1,76 \text{ moli Fe.} \tag{1}$$

În total avem 0,1415 + 1.76 = 1,9015 moli.

Concentrațiile atomice procentuale se găsesc procedând ca și în problema precedentă, adică

$$n_{Fe}\% = \frac{0,1415}{1,9015} \cdot 100 = 92,55(\text{at})\%\text{Fe} \tag{2}$$

$$n_C\% = 7,45(\text{at})\%\ \text{C} \tag{3}$$

Densitatea este egală cu

$$\rho_S = \frac{n\dfrac{n_{Fe}A_{Fe} + n_C \cdot A_C}{N}}{V_a}; V_a = a^3 \tag{4}$$

unde $n = 4$ este numărul de atomi care intră în celula elementară și N numărul lui Avogadro.

Înlocuind în (4) valorile n_{Fe} și n_C date de (2) și (3), vom găsi densitatea substanței $\rho_S = 7,43\ \text{g/cm}^3$.

2) Dizolvarea prin interstiție dă pentru densitate valoarea

$$\rho_i = \frac{nA_{Fe}}{a^3}\frac{N}{} + \frac{n\dfrac{N_C}{n_{Fe}}\dfrac{A_C}{N}}{a^3} = 7,38\ \text{g/cm}^3.$$

Deoarece avem o diferență între cele două densități, putem să considerăm conform experiențelor că dizolvarea carbonului se face interstițial în rețeaua γ-Fe.

19. După cum se știe capacitatea unui material de a forma câteva structuri cristaline (modificații) se numește polimorfism. Modificațiile cristaline ale aceleiași substanțe (metal) se numesc modificații alotropice. Pe diagonala fețelor unei celule cfc sunt plasați doi atomi de fier cu raza R dată de

$$4R = \sqrt{2}\, a_{cfc} \tag{1}$$

În rețeaua cvc, pe diagonala mare a celulei respective sunt plasați tot doi atomi de fier adică

$$4R = \sqrt{3}\, a_{cvc} \tag{2}$$

Din tabele rezultă că razele atomilor de fier în celule cfc și cvc sunt egale respectiv cu 1,270 Å și 1,241 Å. Având în vedere cele de mai sus se găsește

$$a_{cfc} = 3,591\text{Å};\ V_{cfc} = a_{cfc}^3 = 46,20\ \text{Å}^3$$

$$a_{cvc} = 2,863\ \text{Å};\ V_{cvc} = a_{cvc}^3 = 46,94\ \text{Å}^3 \tag{3}$$

Rezultă că variația volumului este egală cu

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{2V_{cvc} - V_{cfc}}{2V_{cvc}} = 1{,}6\% \qquad (4)$$

Din fiecare două celule cvc se formează o singură celulă cfc.

Evaluarea variației volumului se poate face folosindu-se expresia densității de împachetare k. Valoarea lui k depinde de tipul rețelei, adică

$$k_{cfc} = \frac{nv}{V_{cfc}} = 0{,}74; \quad k_{cvc} = \frac{nv}{V_{cvc}} = 0{,}68 \qquad (5)$$

unde n este numărul atomilor din celulă, iar v volumul unui atom.

20. Prin numărul de grade de libertate se înțelege numărul variabilelor interne care pot să varieze arbitrar în condiții date de echilibru. Condițiile interne de echilibru pentru o fază alcătuită din c componenți sunt determinate de concentrațiile relative ale componenților. Rezultă că vor fi $c - 1$ variabile interne care definesc numărul ecuațiilor independente ce descriu componența fazelor. În afara acestor variabile vom avea și variabilele p și T, aceleași pentru toate fazele. Pentru r faze vor fi în total $(c - 1)\cdot r + 2$ variabile. Potențialele chimice μ_j^k $(k = 1,...,r;\ j = 1,...,c)$ ca mărimi intensive, sunt determinate de aceste variabile interne. De aceea condițiile de echilibru sunt date de $(r - 1)\cdot c$ ecuații. Rezultă că numărul parametrilor liberi pentru tranzițiile de faza de speța I, care pot să varieze la echilibru va fi egal cu

$$f = (c - 1)\cdot r + 2 - (r - 1)\cdot c = c - r + 2.$$

Să vedem cum se aplică legea fazelor a lui Gibbs pentru tranzițiile de fază de speța I. Presupunem că avem un component $c = 1$ și două faze $r = 2$, $f = 1$. Echilibrul unui sistem $c = 1$, $r = 3$, $f = 0$ (punctul triplu al apei).

21. Dacă substanța solvită cristalizează sub formă de hidrat, atunci randamentul cristalizării la pierderea completă a solventului liber este dat de

$$m = Mkc_1, \qquad (1)$$

unde M este masa inițială a solventului, k – raportul maselor moleculare ale hidratului și a sării anhidre, iar c_1 concentrația inițială a soluției. Dacă nu se pierde din solvent

$$m = \frac{Mk(c_1 - c_2)}{1 - c_2(k - 1)} \qquad (2)$$

La pierderea parțială a solventului vom avea

$$m = \frac{Mk\ c_1 - c_2(1 - r)}{1 - c_2(k - 1)}, \qquad (3)$$

unde c_2 – concentrația finală a soluției, $r = 0{,}2$ reprezintă pierderea solventului prin evaporare.

Deoarece $c_1 = 0{,}2$ Na_2SO_4/kg, $c_2 = 0{,}089$ Na_2SO_4/kg, $k = 322/142 = 2{,}27$, din (3) rezultă

PUBLISHED BY UNIVERSITY LIBRARY

$$m \approx 0{,}656 \text{ kg } Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$$

22. Energia liberă Gibbs este egală cu

$$G = U + pV - TS = H - TS = F + pV;\ dG = dU + Vdp + SdT + Tds, \quad (1)$$

unde U este energia internă, V - volumul, p - presiunea, T- temperatura, S - entropia, H - entalpia, F - energia liberă. Pentru a aplica principiul al doilea al termodinamicii proceselor ireversibile în sistemele neizolate, sistemul izolat se împarte în două sisteme – sistem neizolat (s) şi mediu înconjurător (m). Entropia întregului sistem va fi egală cu

$$dS_s + dS_m \geq 0 \quad (2)$$

Semnul > se referă la procesele ireversibile iar "egal" la procesele reversibile. Dacă de la sistem se ia reversibil cantitatea la căldură $-dQ_r$ şi se transmite mediului înconjurător, atunci

$$dS_m = dS_r = -\frac{dQ_r}{T};\ dS_S = dS \quad (3)$$

Înlocuind în (2) pe (3), găsim

$$TdS \pm dQ_r \geq 0. \quad (4)$$

Având în vedere că $dQ = dU + pdV$, relaţia (4) devine

$$TdS - dU - pdV \geq 0. \quad (5)$$

În cazul proceselor izoterme $dT = 0$ şi izobare $dp = 0$; relaţia (5) după înlocuirea lui dU din (1) relaţia (5) devine

$$-dG - SdT + Vdp \geq 0,\ dG \leq 0. \quad (6)$$

Procesul are loc de la sine dacă este îndeplinită condiţia (6). Dacă se aplică regula fazelor a lui Gibbs

$$f = c - r + 2, \quad (7)$$

unde f este numărul gradelor de libertate, r - numărul fazelor şi c numărul componenţilor, se constată că pentru un sistem cu un component, de exemplu sistemul alcătuit din cristal şi topitura sa sau vaporii lui numărul maxim de modificaţii cristaline, care se găsesc în echilibru, este limitat şi că pentru oricare din transformările de echilibru pot să se găsească maxim 3 faze cristaline. Două faze cristaline pot fi în echilibru fie cu topitura, fie cu vaporii; o modificaţie poate să se găsească în echilibru numai cu topitura sau numai cu vaporii. În acest caz presiunea şi temperatura depind una de alta. Acest lucru îl vom exprima sub formă diferenţială cunoscând că potenţialele chimice ale celor două faze sunt egale

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{sau } G_1 = G_2\ (p, T, n) \quad (8)$$

unde n – numărul particulelor din sistem.

Dacă variază temperatura de la T la $T + dT$ şi presiunea de la p la $p + dp$ pentru echilibrul celor două faze este necesar ca

$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2 \quad (9)$$

Având în vedere (8) obţinem

$$dG_1 = dG_2 \tag{10}$$

Dacă procesul este reversibil, din (4) şi (1), având în vedere că $dV = 0$ şi $dU = 0$, rezultă

$$dG = SdT + Vdp \tag{11}$$

Exprimând relaţia (11) pentru cele două faze vom găsi

$$-S_1dT + V_1dp = -S_2dT + V_2dp$$

Din ultima expresie se găseşte ecuaţia lui Clapeyron-Clausius

$$dT = \frac{V_2 - V_1}{S_2 - S_1}dp \tag{12}$$

Subrăcirea $dT = T_{top} - T_{răcire}$ pentru formarea omogenă a fazei noi este apreciabilă ($T_{răcire} = 0{,}2T_{topire}$). Pentru germinarea eterogenă a fazei noi, dT este egal cu câteva grade. Temperatura $T_{răcire}$ se mai numeşte şi temperatură de expunere la care se formează noi germeni.

23. În procesele de tranziţie de fază, presiunea joacă rolul celui de al doilea parametru exterior. Cu creşterea presiunii, se modifică temperatura punctelor de topire şi de fierbere în sensul favorizării fazei cu densitatea cea mai mare. Pentru găsirea căldurii de transformare se foloseşte ecuaţia Clapeyron-Clausius

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = T\frac{\Delta V}{\Delta H} \tag{1}$$

Când variaţia temperaturii dT la tranziţie este mică faţă de alţi factori, ultima relaţie devine

$$\Delta T = \frac{T\Delta V}{\Delta H}\Delta p \tag{2}$$

Pentru majoritatea substanţelor la topire $\Delta V > 0$ şi la fel $\Delta H > 0$, adică se produce absorbţie de căldură. Excepţie face gheaţa, unde $\Delta V < 0$. Dacă efectuăm calculele pentru eşantionul cu masa de 1 g obţinem

$$V = \frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} = -0.037\ \text{cm}^3/\text{g};\ \Delta p = p_2 - p_1 = 6.8.10^7\ \text{dyn/cm}^2$$

$$\Delta H = \frac{286(-0.037)6{,}8.10^7}{-4} = 1{,}8\cdot 10^8\ \text{erg/g} = 4.3\ \text{cal/g} \tag{3}$$

$$\Delta T = 282 - 286 = -4\text{K}$$

24. Din relaţia Clapeyron-Clausius găsim variaţia temperaturii

$$dT = \frac{T_{tr}\Delta V}{Q_{tr}}dp = 0{,}04\ \text{K}$$

Cu creşterea presiunii, temperatura de tranziţie creşte mult. Influenţa presiunii asupra temperaturii de tranziţie joacă un rol însemnat în procesele geologice.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

25. Sub t = 770°C fierul are rețea cvc și reprezintă un metal cu proprietăți feromagnetice (α-Fe, a = 2.86 Å). Cu creșterea temperaturii proprietățile feromagnetice slăbesc și la 770°C (punctul Curie) proprietățile feromagnetice ale fierului dispar complet și metalul devine paramagnetic (β-Fe, a = 2.90 Å), dar structura cristalină nu se schimbă. Când temperatura devine 910°C are loc o transformare polimorfă în care rețeaua cvc trece în rețea cfc și muchia cubului se alungește mult, dar metalul rămâne paramagnetic și se obține γ-Fe (a = 3.63 Å).

Structura γ-Fe este stabilă la temperaturi ridicate. La temperatura t = 1401°C are loc o nouă transformare polimorfă (δ-Fe) și structura din cfc trece în cvc cu a = 2.93 Å, care reprezintă o modificație stabilă a fierului și la temperaturi mai mici decât temperatura sa de topire.

Presupunem că ambele faze se găsesc în echilibru la temperatura T. La echilibru, potențialele chimice ale ambelor faze trebuie să fie egale adică $\mu_3 = \mu_1$ (indicele 3 desemnează soluția). Admitem că atomii de carbon și fier sunt inerți chimic unul față de altul. În acest caz μ_1 poate să se obțină din funcția Gibbs pentru faza 1 dar μ_3 va avea un termen suplimentar, condiționat de prezența carbonului.

Pentru a calcula acest termen suplimentar este necesar să se găsească creșterea entropiei condiționată de prezența impurităților de carbon. Dacă N și n reprezintă numărul total de atomi de fier, respectiv de carbon, atunci numărul modurilor de așezare al atomilor de carbon în faza 2 este egal cu

$$P = \frac{(N+n)!}{n!\cdot N!} \qquad (1)$$

Folosind formula lui Boltzmann și aproximația Stirling găsim

$$S = k\ln P \approx k\,[(N+n)\ln(N+n) - N\ln N]$$

În lipsa impurităților $\mu_1 = \mu_2$. Introducerea impurităților deplasează temperatura de echilibru de la T la $T + \Delta T$, modificând și potențialele chimice de la μ la $\mu + \Delta T \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T}$.

Rezultă că

$$\Delta T\left(\frac{\partial u'}{\partial T}\right) = \Delta T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right) + \mu' \qquad (2)$$

unde μ' este potențialul chimic, condiționat de impurități. Se vede că

$$\Delta T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_1 - \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right) = -\frac{nkT}{N} \qquad (3)$$

În afară de aceasta

$$-\frac{\partial u}{\partial T}=-\frac{\partial}{\partial N}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)=\frac{\partial S}{\partial N} \tag{4}$$

unde G este energia liberă Gibbs şi indică faptul că variaţia potenţialului chimic μ cu temperatura este egală cu entropia care revine unei singure molecule. Dacă (3) se înmulţeşte cu numărul lui Avogadro atunci se obţine

$$T(S_2-S_1)=-cRT,\ c=\frac{n}{N}\sim 10^{-3} \tag{5}$$

unde S este entropia molară. Dar căldura latentă se determină din

$$L=T(S_2-S_1)$$

aşadar

$$\Delta T=-cRT^2/L=-11\ \mathrm{K} \tag{6}$$

Rezultă astfel că prin introducerea impurităţilor temperatura de tranziţie coboară cu 11°C.

26. Deplasarea temperaturii Curie sub acţiunea presiunii hidrostatice se găseşte din ecuaţia Clapeyron-Clausius.

$$\frac{\Delta T_{tr}}{\Delta p}=T_{tr}\frac{V}{L}$$

De mai sus rezultă $\Delta T_{tr}\approx 6{,}6$ K.

27. Energia totală liberă ale ambelor modificaţii la temperatura de tranziţie este egală cu

$$F=F_1m_1+F_2m_2 \tag{1}$$

Dacă sistemul este închis atunci $dF=0$

$$dF=F_1dm_1+F_2dm_2=0 \tag{2}$$

$$m_1+m_2=\text{constant}$$

Din (2) se vede că

$$dm_1+dm_2=0 \tag{3}$$

$$(F_1-F_2)dm_1=0$$

Deoarece $dm_1\neq 0$, rezultă $F_1=F_2$.

28. Kossel, Burton, Cabrera şi Frank au pus bazele teoriei atomice a creşterii cristalelor perfecte din faza de vapori. Această teorie explică bine şi creşterea cristalelor din soluţiile lichide slabe şi până la un anumit grad explică şi creşterea cristalelor din topitura lor. Conform acestei teorii cristalul creşte prin adăugarea repetată a moleculelor, aşa cum se vede pe figura V.28.1, unde moleculele sunt indicate sub formă de cubuşoare (B). Distanţa dintre două nivele este egală cu un interval molecular şi formează o treaptă de creştere pe suprafaţa cristalelor.

Treptele t nu sunt completate cu molecule şi ele posedă muchii, inflexiuni, discontinuităţi de tip A. Aceste discontinuităţi joacă un rol esenţial în procesul de creştere al cristalelor, ele reprezentând locurile de schimb ale

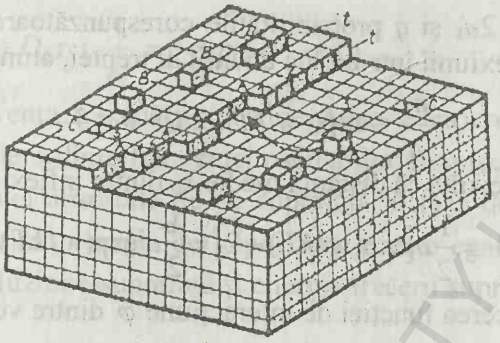


Fig. V.28.1

moleculelor. Cu creşterea temperaturii, pentru $T > 0$ K moleculele intră în oscilaţie. Anumite molecule pot avea o energie mai mare decât energia de legătură în cristal şi pot părăsi suprafaţa cristalului pentru a ajunge în spaţiul înconjurător sub formă de vapori. Rezultă că în apropierea suprafeţei cristalului există o concentraţie determinată a vaporilor substanţei date. După cum se vede există trei tipuri de molecule care pot trece în stare de vapori: moleculele aflate pe inflexiuni se învecinează cu trei molecule (1), cele ce alcătuiesc treapta au patru molecule vecine (2) şi moleculele de pe suprafaţă au cinci molecule vecine (3). Energia necesară moleculelor pentru a părăsi poziţia de inflexiune de tip A este egală cu energia de vaporizare W. Cristalul se găseşte în echilibru dinamic cu vaporii săi. unele molecule părăsesc suprafaţa cristalului, altele le iau locul. Pe suprafaţa cristalului se găsesc:

- treapta cu discontinuităţi de tip A;
- molecule adsorbite de tip B, perechi de molecule adsorbite D, locuri vacante de tip C sau alte agregate alcătuite din mai multe molecule.

Inflexiunile sunt de două tipuri, pozitive şi negative. Presupunem că treapta este orientată după axa x; atunci punctele în care ordonata y creşte sau se micşorează la parcurgerea lui $x > 0$ cu un interval a (parametrul reţelei), se numesc inflexiuni pozitive, respectiv negative. Dacă n_+ şi n_- sunt numerele inflexiunilor de semne diferite măsurat de-a lungul celei mai apropiate direcţii principale, altfel spus n_+ (centrii de cristalizare) n_- (centrii de vaporizare), fracţiile locurilor treptei ocupate de inflexiuni, atunci la echilibru avem

$$n_+ = n_- = \exp(-w/kT), \qquad (1)$$

unde w este energia necesară pentru formarea inflexiunii, k - constanta lui Boltzmann, T - temperatura absolută. S-a arătat că pentru cristalele cu împachetare compactă cu legătură homeopolară $w = W/12$ (W - este energia de vaporizare a moleculelor care se găsesc pe inflexiunea de pe treaptă). Deoarece w este mic, rezultă că numărul inflexiunilor este mare.

Dacă notăm $2n_k$ și q probabilitățile corespunzătoare ale prezenței, respectiv absenței inflexiunii într-un loc anumit al treptei, atunci la echilibru avem

$$\frac{n_k}{q} = \exp(-w/kT);\ 2n_k + q = 1 \tag{2}$$

De mai sus rezultă că distanța medie x_0 dintre inflexiuni este egală cu

$$x_0 = \frac{a}{2n_k} = \frac{1}{2}a\left[\exp(w/kT) + 2\right] \approx \frac{1}{2}a\exp(w/kT) \tag{3}$$

Prin introducerea funcției de interacțiune φ dintre vecinii direcți se obține

$$\varphi = \frac{1}{6}W\ . \tag{4}$$

Având în vedere (4), expresia (3) devine

$$x_0 = \frac{1}{2}a\exp(\varphi/2kT) \tag{5}$$

Dacă creșterea cristalului (pentru materialele obișnuite) are loc la temperatura absolută $T = (0{,}5\text{-}0{,}8)T_0$ (T_0 - temperatura de topire) atunci $\varphi/kT = 4$ și relația (5) devine

$$x_0 \approx 4a, \tag{6}$$

adică la fiecare grupă de patru intervale moleculare, atomice (la fiecare patru molecule, atomi) pe treaptă ia naștere o inflexiune. O astfel de concentrație este mare și rămâne neschimbată chiar și în cazul vaporilor suprasaturanți.

29. Volmer a observat experimental că moleculele adsorbite difuzează cu mare ușurință pe suprafața cristalului. A fost stabilit că viteza mare de creștere a fețelor principale ale cristalului se explică prin afluența bogată a moleculelor de pe celelalte fețe către fețele principale. Procesul creșterii suprafeței cristalului cu trepte este rezultatul a trei procese (fig. V.29.1):

- trecerea moleculelor din vapori în stratul absorbant;
- difuzia moleculelor absorbite către trepte;
- difuzia moleculelor absorbite de-a lungul marginii treptei către inflexiuni.

Funcția n_S de locuri ale suprafeței ocupate de moleculele absorbite este egală cu

$$n_S = \exp(-w_S/kT), \tag{1}$$

unde w_S este energia de evaporare a moleculelor din inflexiune la suprafață, adică energia necesară pentru trecerea moleculei din poziția A în poziția B ($w_S = 1/2W$), k - constanta lui Boltzmann, T - temperatura absolută. Deplasarea mediei x_S a moleculelor absorbite, care este distanța medie de migrație a moleculelor în timpul t dintre o ciocnire a ei cu suprafața și o nouă vaporizare este dată de

$$x_S^2 = D_S \tau_S : \frac{1}{\tau_S} = \nu \exp(-w'_S / kT) \qquad (2)$$

unde $1/\tau_S$ este frecvența încercărilor de depășire a barierei de potențial la vaporizare, ν - este de ordinul frecvenței oscilațiilor atomice, w'_S - energia de vaporizare a moleculei absorbite de pe suprafață în faza de vapori. Energia $W = w_S + w'_S$ reprezintă energia de vaporizare și este egală cu suma dintre energia de trecere infuziune-suprafață și energia trecerii suprafață-vapori.

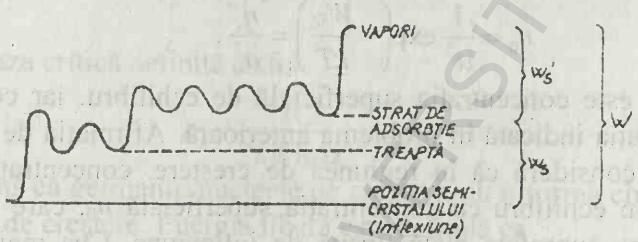


Fig. V.29.1

Coeficientul de difuzie superficială este egal cu

$$D_S = \frac{a^2}{\tau} = a^2 \nu' \exp(-U_S/kT) \qquad (3)$$

unde U_S este energia de activare a difuziei superficiale, adică energia necesară pentru migrarea moleculelor de la un loc la altul ($U_S = \frac{1}{2} W$ și $w'_S = 3\varphi = W/2$; φ - energia de interacțiune, $\nu' = 10^{12}$-10^{13} Hz. Având în vedere ultimele expresii rezultă

$$x_S = a \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{w'_S - U_S}{2kT}\right) \qquad (4)$$

Deoarece $\left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 1$ din (4) pentru $U_S = w'_S$ rezultă

$$x_S \approx a \cdot \exp\left(\frac{3\varphi}{2KT}\right) \qquad (5)$$

Pentru valori tipice $\varphi/kT = 4$ și (5) devine

$$x_S \approx 4 \cdot 10^2 a \approx 10^{-5} \text{ cm}. \qquad (6)$$

Rezultă că $x_S \gg a$, adică până la vaporizare o moleculă străbate o distanță foarte mare. Se vede că la creșterea cristalelor din vapori viteza de atingere a moleculei din vapori a suprafeței cristalului este mult mai mică decât viteza

de atingere a suprafeței în același loc prin difuzia superficială. În aceste cazuri $x_S \approx 10^2 x_0$ (vezi problema precedentă).

30. Să notăm cu p presiunea reală a vaporilor și cu p_0 presiunea vaporilor saturanți. Coeficientul de saturare α și suprasaturarea σ se definesc ca

$$\alpha = \frac{p}{p_0}; \sigma = \alpha - 1 = \frac{p - p_0}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0} \tag{1}$$

Concentrația superficială a moleculelor absorbite n_a aflate la o distanță suficient de mare de treapta de creștere, este egală cu $n_0\alpha$ deoarece se poate presupune că pe treaptă concentrația este egală cu cea de echilibru n_0 dată de

$$n_0 = \frac{1}{a^2} \exp\left(-\frac{W_S}{kT}\right) = \frac{n_s}{a^2}, \tag{2}$$

unde n_S este concentrația superficială de echilibru, iar celelalte mărimi au semnificația indicată în problema anterioară. Afirmația de mai sus este justă dacă se consideră că în regiunea de creștere, concentrația inflexiunilor se găsește în echilibru cu concentrația superficială n_0, care la presiunea p_0 se fixează pe suprafața plată lipsită de inflexiune. Cea mai mare distanță de treaptă la care concentrația măsurată este n_a și reprezintă numărul moleculelor absorbite de-a lungul suprafeței, este egală cu distanța medie de migrație a moleculelor absorbite x_S. Gradientul de concentrație se definește ca raportul

$$\frac{n_0\alpha - n_0}{x_S} \tag{3}$$

Viteza de deplasare a treptei v_r este egală cu produsul dintre a^2 și numărul de molecule care sosesc pe 1 cm al marginii treptei într-o secundă, adică

$$v_r = a^2 \cdot 2D_S \frac{n_0\alpha - n_0}{x_S} \tag{4}$$

unde D_S este coeficientul de difuzie superficială, a^2 - suprafața ocupată de o moleculă absorbită. Factorul 2 apare din cauză că moleculele difuzează spre trepte în două sensuri. Valoarea lui x_S se găsește din relația

$$x_S^2 = D_S \tau_S \tag{5}$$

unde τ_S este durata medie de viață a moleculei absorbite pe suprafață până în momentul când trece din nou în stare de vapori. Pentru moleculele simple, Frenkel a arătat că

$$\frac{1}{\tau_S} = \nu \exp(-w_S' / kT), \tag{6}$$

unde ν este factorul de frecvență care este egal cu frecvența de oscilație a atomilor. Din ultimele relații rezultă

$$D_S = x_S^2 \nu \exp(-w_S' / kT) \tag{7}$$

Introducând (7) în (4) obținem

$$v_x = 2(\alpha - 1)x_S \nu \exp(-w/kT) \tag{8}$$

Calitativ, relația (8) explică faptul că toate moleculele care se ciocnesc de suprafață a cristalului în zona de difuzie de lățime $2x_S$ vor atinge treptele care se deplasează și, deoarece în treaptă este o concentrație mare de inflexiuni aceste molecule vor fi absorbite.

Treapta circulară cu raza de curbură ρ se deplasează cu viteza v_ρ egală cu

$$v_\rho = v_\infty \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho}\right) \tag{9}$$

unde ρ_c este raza critică definită astfel

$$\rho_c = \frac{a}{2kT \ln \alpha} \tag{10}$$

31. Mott a presupus că germenii, nucleele de creștere, au o formă circulară. Fie ρ raza nucleului de creștere. Energia liberă este definită ca

$$F = -\pi\rho^2\varepsilon + 2\pi\rho\sigma \tag{1}$$

unde ε este energia liberă pe unitatea de suprafață când molecula absorbită se alipește de nucleu, iar σ este energia liberă pe unitatea de lungime a treptei granitei nucleului. Din (1) se vede că la creșterea lui ρ de la zero, F la început crește, atinge un maxim F_0 la $\rho = \rho_c$ după care se micșorează cu creșterea lui ρ. Mărimile F_0 și ρ_c se găsesc făcând $\frac{dF}{d\rho} = 0$, de unde rezultă

$$F_0 = \frac{\pi\sigma^2}{\varepsilon}; \rho_c = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{2}$$

Rămâne să exprimăm ε prin mărimile care caracterizează condițiile de creștere adică temperatura și suprasaturarea. Variația energiei libere a germenelui când i se adaugă o moleculă absorbită, este egală cu εa^2. Această variație este echivalentă cu variația energiei libere a tuturor moleculelor absorbite în același proces. Vom folosii formulele cunoscute pentru S și F

$$S = k \ln W; F = U - TS, \tag{3}$$

unde W reprezintă numărul modurilor prin care inflexiunile pot fi distribuite pe aceeași treaptă, restul mărimilor au semnificațiile indicate în problemele 29 și 30. Energia liberă F a celor n molecule absorbite, izolate, se exprimă sub forma

$$F = U - TS = nw' - kT \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{4}$$

unde w' este energia necesară pentru a aduce o moleculă din nucleu în locul de absorbție, N este numărul total de locuri al modurilor de absorbție. Variația lui F la modificarea lui n pe unitate va fi

$$F' = \varepsilon a' = w' + kT \ln \frac{n}{N-n} \tag{5}$$

Vaporii se găsesc în echilibru cu cristalul dacă $F' = 0$ și $n = n_0$; atunci (5) devine

$$w' + kT \ln \frac{n_0}{N-n_0} = 0 \tag{6}$$

Din (5) și (6), pentru $n_0 \ll N$ se găsește

$$\varepsilon a^2 = kT \ln \frac{n}{n_0} \tag{7}$$

Coeficientul de saturare

$$\alpha = \frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} \; ; \; \varepsilon a^2 = kT \ln \alpha \; ; \; p_0 = p_r \tag{8}$$

Introducând ε din (8) în (2) găsim

$$F_0 = \frac{\pi \varphi^2}{4kT \ln \alpha} \; ; \; \rho_c = \frac{a\varphi}{2kT \ln \alpha} \; ;$$

unde $\sigma a = \frac{1}{2}\varphi$ (φ este energia de legătură). Nucleele, germenii cu razele $\rho < \rho_c$ au posibilitatea mai mare de evaporare decât de creștere, de dezvoltare.

32. Datorită tensiunii superficiale, presiunea în interiorul picăturii de lichid este mai mare decât în exteriorul ei. Potențialul chimic, presiunea vaporilor deasupra unei suprafețe curbe vor fi mari decât deasupra unei suprafețe plane pentru același lichid.

Cu cât mai mare este raza de curbură a suprafeței, cu atât mai mare va fi presiunea suplimentară datorită tensiunii superficiale σ și deci cu atât mai mare va fi viteza de evaporare. Picăturile mai mici se vor evapora mai repede decât cele mari. Cele mari vor crește pe seama celor mici, cu alte cuvinte pe picăturile mari se condensează picăturile mici din faza gazoasă. Rezultă astfel că presiunea vaporilor deasupra picăturilor mici este mai mare decât presiunea de echilibru și deci solubilitatea picăturilor mai mici este mai mare decât solubilitatea picăturilor mari.

Dacă r este raza unei picături și aceasta crește la adăugarea a dn moli de lichid cu dr, atunci creșterea suprafeței picăturii va fi dată de

$$4\pi (r + dr)^2 - 4\pi r^2 \approx 8\pi r dr \tag{1}$$

Datorită acestui fapt, creșterea energiei libere (energiei superficiale) va fi egală cu

$$\Delta G_S = 8\pi\sigma r dr \qquad (2)$$

Energia liberă de trecere a dn din molecule în picătură va fi egală cu lucrul mecanic efectuat la temperatura constantă T pentru creşterea volumului picăturii adică

$$\Delta G_I = dn \cdot RT \ln \frac{p}{p_\infty} \qquad (3)$$

($L = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ - lucrul mecanic al unui mol de gaz ideal în dilatarea izotermă).

La echilibru

$$\Delta G_S = \Delta G_I;\ dn = \frac{4\pi r^2}{V_0} dr, \qquad (4)$$

unde V este volumul molar. Având în vedere ultimele expresii găsim

$$RT \ln \frac{p}{p_r} = \frac{2\sigma V_0}{r} = \frac{2\sigma M}{r\rho};\ p = \frac{2\sigma}{r} : V_0 = \frac{M}{\rho} \qquad (5)$$

unde p este presiunea vaporilor deasupra picăturii cu raza r şi p_r presiunea vaporilor deasupra suprafeţei plane, M - masa molară şi ρ - densitatea lichidului. Din ultima relaţie se vede că odată cu micşorarea lui r presiunea creşte şi deci picăturile mici vor dispare mai repede. Formula (5) dedusă de Thompson pentru vapori s-a aplicat soluţiilor lichide şi apoi soluţiilor solide. Dacă se notează cu S şi C solubilitatea cristalitului, respectiv concentraţia soluţiei în cristalit şi cu S_r şi C_∞ solubilitatea suprafeţei plane şi respectiv concentraţia în afara cristalitului, se obţine expresia următoare

$$RT \ln \frac{S}{S_r} = \frac{2GV}{r};\ \frac{S}{S_\infty} = \frac{C}{C_\infty} \qquad (6)$$

unde r este raza cristalitului. Presiunea p în cazul creşterii cristalelor dintr-o soluţie corespunde presiunii de saturaţie. Formula (6) exprimă echilibrul cristalitului, germenelui (embrionului) în soluţie.

33. Având în vedere că $RT \ln \frac{p}{p_r}$ reprezintă lucrul mecanic reversibil, din ecuaţia lui Clapeyron-Clausius se obţine

$$dT = \frac{\Delta V}{\Delta S_t};\ dp = \frac{T\Delta V}{\Delta Q_t};\ \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \qquad (1)$$

unde ΔV şi ΔS_t şi Q_t sunt variaţia volumului, respectiv a entropiei şi căldurii la tranziţia de fază. De mai sus rezultă (vezi problema 32)

$$RT \ln \frac{p}{p_r} = p\Delta V = \frac{\Delta T\, H_t}{T_t} = \frac{2M\sigma}{\rho r} \qquad (2)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

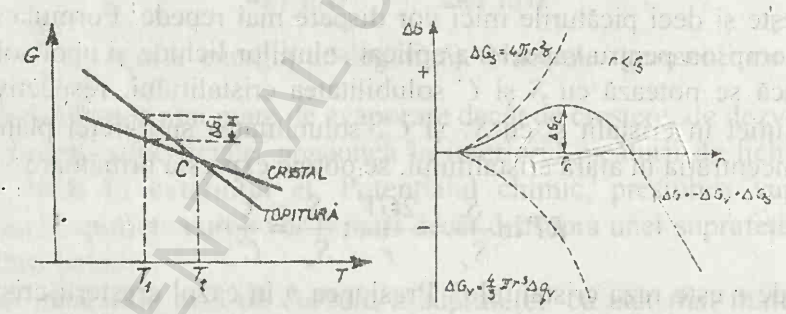
Dacă considerăm ca model pentru germene nu o sferă ci un cub cu muchia r, vom găsi

$$\frac{\Delta T}{T_{top}} = \frac{4\sigma M}{H_1 \rho r}, \tag{3}$$

unde $\Delta T = T_x - T_r$, T_x - temperatura normală de topire a materialului şi T_r - temperatura de topire a cristalitului (pentru argint la 10^3 Å, $T_r = 1110$ K şi $T = 396$ K, $T_{top} = T_1 = 1233$ K).

Expresia (1) arată că $dT > 0$ la creşterea presiunii cu $dp > 0$, adică temperatura de topire creşte cu creşterea presiunii exterioare. Acest lucru este valabil dacă volumul specific în stare solidă a substanţei este mai mic decât în stare topită. Excepţie o fac apa şi alte substanţe ca bismutul, care la răcire se dilată. Relaţia (1) se aplică tuturor tranziţiilor de fază inclusiv transformărilor cristalografice.

34. Datorită tranziţiilor de fază energia G variază. Dacă se consideră un material pur, atunci variaţia lui ΔG în funcţie de temperatură este exprimată pe fig. V.34.1a. Din figură se vede că ΔG în punctul de topire C ($T = T_{top} = T_1$) este zero.



a) b)

Fig. V.34.1

Sub acest punct este stabilă faza cristalină, deoarece aceasta posedă energia liberă minimă. Mai sus de punctul de topire ($T > T_{top}$) este stabilă topitura deoarece aceasta are energia liberă minimă. Termodinamic este posibilă tranziţia de fază topitură - cristal la o mică subrăcire, deoarece tranziţia este legată de micşorarea lui G, adică $\Delta G < 0$. Cu cât subrăcirea ΔT este mai mare, cu atât $|\Delta G|$ va fi mare.

Tranziţia nu apare la $T < T_{top}$. Această întârziere de tranziţie este legată de faptul că procesul cristalizării nu este un proces pur de volum ΔG_V şi este legat într-un grad mare de proprietăţile suprafeţelor de separaţie dintre nucleele de cristalizare (germenii de cristalizare) şi restul topiturii. Variaţia

energiei libere de formare a suprafețelor ΔG_S este pozitivă față de $\Delta G_V < 0$. Funcția G poate varia datorită deformației elastice a germenilor de cristalizare la tranziția de fază. Altfel spus, ΔG are trei componente: de volum $\Delta G_V < 0$, de suprafață $\Delta G_S > 0$ și de deformație $\Delta G_d > 0$, adică

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_d \tag{1}$$

Ultimul termen ΔG_d la tranzițiile vapori-cristal și topitură-cristal este neglijabil. Acest termen trebuie considerat la formarea unui nou nucleu al fazei în faza solidă, ca de exemplu în tranzițiile de fază polimorfe în procesul depunerii, etc. Variația ΔG_V este proporțională cu $V \sim r^3$, creșterea ΔG_S este proporțională cu $S \sim r^2$, unde r este raza nucleului. Rezultă că variația ΔG este dată de

$$\Delta G = -k_1 r^3 \Delta q_V + k_2 r^2 \Delta q_S \tag{2}$$

unde k_1 și k_2 sunt factori geometrici iar Δq_V și Δq_S sunt variațiile de volum și de suprafață ale entalpiilor libere respective. Dacă nucleul de cristalizare se consideră sferic cu raza r, vom avea

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 (G_1 - G_0) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta q_V \tag{3}$$

unde G_1 și G_S sunt entalpiile libere ale topiturii (lichid), respectiv a cristalului. Întrucât $\Delta G = H - T\Delta S$, rezultă

$$\Delta q_V = H_t - TS_t = \frac{TH_t}{T_t} = \frac{H_t}{T_t}(T_t - T) = \frac{H_t}{T_t}\Delta T, \; H_t = \frac{H_t}{T_t} \tag{4}$$

unde T este temperatura lichidului, a topiturii.

Din (3) și (4) avem

$$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta q_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{H_t}{T_t}\Delta T \tag{5}$$

Analog obținem pentru ΔG_S

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \Delta q_S = 4\pi r^2 \sigma \tag{6}$$

unde σ este energia interfazelor suprafeței de separație cristal-topitură. Introducând în (1) expresiile (5) și (6) pentru $\Delta G_d = 0$, obținem

$$\Delta G = -H_t \frac{\Delta T}{T_t}\frac{4}{3}\pi r^3 + \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma \tag{7}$$

Din (7) rezultă că ΔG este funcție de r. Pe fig. V.34.1b se dă dependența lui ΔG de r pentru $T < T_t$. După cum se vede, curba rezultantă trece prin maxim, căruia corespunde raza critică r_c.

35. Având în vedere variația lui ΔG funcție de r (vezi problema 34) vom face diferențiala $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right)_{r=r_c} = 0$ și vom găsi r_c, adică

$$\Delta G = -\Delta q_1 \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \cdot \sigma \qquad (1)$$

$$r_c = -\frac{2\sigma T_t}{H_t \Delta T} = \frac{2\sigma}{q_1}$$

Entropia critică de formare a germenului cristalin ΔG_c în germinarea omogenă este egală cu

$$\Delta G_c = -\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta q_1)^2} \qquad (2)$$

Pentru $r < r_c$, germenii nu sunt stabili şi se solvă din nou, deoarece creşterea lor este legată de creşterea lui $\Delta G > 0$. Pentru $r > r_c$, germenii sunt stabili deoarece $\Delta G < 0$. Din relaţia (1) se vede că r_c depinde de subrăcirea ΔT. Cu cât ΔT este mai mare cu atât r_c scade şi cu atât mai mici vor fi grăunţii care pot să crească. Pentru $\Delta T = 0$, $r_c \to \infty$.

36. În acest caz, pentru a se obţine nucleul de cristalizare, este nevoie de cheltuit un lucru mecanic exterior. Mărimea acestui lucru mecanic depinde de dimensiunea nucleului. Lucrul de germinare a nucleului A_n, durează până când nucleul atinge dimensiunea r_c. Numai după aceasta, sistemul începe de la sine să treacă în starea stabilă cu eliminare de căldură. Lucrul de germinare A_n va fi egal cu diferenţa dintre lucrul de germinare a suprafeţelor şi energia care se eliberează la formarea fazei de volum, adică

$$A_n = \Delta G_0 = \Delta G_S - G_V = \sigma S - pV \qquad (1)$$

unde $p = 2\sigma/r$ este presiunea capilară din interiorul picăturii cu raza r. Având în vedere volumul şi suprafaţa picăturii sferice găsim pentru A_n expresia

$$A_n = 4\pi r^2\sigma - \frac{8}{3}\pi r^2\sigma = \frac{1}{3}\sigma S \qquad (2)$$

Din ultima expresie se vede că lucrul mecanic al formării nucleelor de cristalizare este egal cu a treia parte din energia interfazelor a grăunţilor ce separă cristalul-topitură, energia superficială cristal-vapori.

După Volmer

$$A_n(T) = \frac{a}{(T_t - T)^2}; a = \frac{4b}{3k}\left(\frac{M}{\rho}\right)^2 \frac{\sigma T_t^2}{H_t} \qquad (3)$$

unde b este un factor geometric; k – constanta lui Boltzmann, M – masa moleculară, ρ – densitatea, T_t – temperatura de topire.

37. La baza teoriei termodinamicii cantitative a creşterii cristalelor a lui Gibbs stau două idei fundamentale:

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

- cristalul, care se găseşte în echilibru cu soluţia proprie trebuie să aibă o astfel de formă care să corespundă energiei totale superficiale minime la un volum constant, adică

$$\sum_{1}^{n}\sigma_i S_i = \min;\ V = \text{constant}, \tag{1}$$

unde σ_i este energia specifică superficială a graniţei cristal-vapori şi S_i mărimea suprafeţei i a grăuntelui cristalin (germenului) sub formă de poliedru. Lucrul A_n de formare a nucleului este egal cu

$$A_n = \frac{1}{3}\sum_{1}^{n}\sigma_i S_i \tag{2}$$

Ultimele relaţii sunt valabile atât pentru soluţiile lichide suprasaturate, cât şi pentru topitura subrăcită. La afirmaţia de mai sus trebuie arătat că pentru a obţine forma de echilibru a cristalului din soluţie, ultima trebuie periodic încălzită. Energia termică transferată ajută particulelor care s-au depus incorect pe germene să plece pe alte suprafeţe ale cristalului avantajoase energetic.

- a doua idee de bază a teoriei lui Gibbs se referă la creşterea sub formă de salturi a cristalului. Creşterea cristalului se reduce la faptul că totdeauna apar nuclee bidimensionale în spaţiile suficient de suprasaturate. Din toate formele cristaline posibile, cea de echilibru va fi forma care posedă cea mai mică energie liberă sau energie interfazică.

Conform teoriei lui Wulf, valoarea minimă a energiei superficiale pentru un volum data a poliedrului cristalin (nucleu) se atinge la o astfel de aşezare a feţelor sale, încât acestea să se găsească la distanţele h_i duse dintr-un punct O din interiorul cristalului perpendicular pe aceste feţe, astfel ca să fie satisfăcută condiţia

$$\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \ldots = h_1 : h_2 : h_3 : \ldots \text{ sau} \tag{3}$$

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \frac{\sigma_3}{h_3} = \ldots = \frac{\sigma_i}{h_i} = C = \text{constant} \tag{4}$$

Cu alte cuvinte, σ_i este proporţional cu h_i. Numai în acest caz forma corpului limitat de feţe plane este o formă de echilibru. Cu cât mai mare este energia superficială cu atât mai mică este suprafaţa, care nu are o probabilitate mare ca să crească. Astfel de suprafeţe cu σ mare nu vor intersecta celelalte feţe ale poliedrului cristalin şi deci ele nu sunt termodinamic stabile. Cristalizarea are loc pe graniţele feţelor instabile termodinamic şi în consecinţă, feţele instabile dispar, iar cele stabile cresc ca dimensiune. În stadiul final al creşterii, cristalul va fi mărginit de feţele care au cea mai mică viteză. În diferite stadii de creştere condiţia (1) este îndeplinită şi de alţi poliedri, numai

că volumele vor fi diferite şi ele reprezintă acelaşi cristal în stadii diferite. Suprafaţa totală S a unui poliedru se poate scrie ca

$$S = a\left(h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + \ldots\right). \tag{5}$$

unde a este o constantă care depinde de forma poliedrului, iar h_1, h_2, etc. sunt lungimile perpendicularelor duse dintr-un punct O aflat în interiorul cristalului pe toate suprafeţele sale. Energia superficială a cristalului este egală cu

$$U = a\left(\sigma_1 h_1^2 + \sigma_2 h_2^2 + \sigma_3 h_3^2 + \ldots\right). \tag{6}$$

Volumul poliedrului va fi dat de

$$V = b\left(h_1^3 + h_2^3 + h_3^3 + \ldots\right), \tag{7}$$

unde b este o constantă. Condiţia de minim a energiei la volum constant dă

$$dU = 2a(\sigma_1 h_1 dh_1 + \sigma_2 h_2 dh_2 + \ldots) = 0$$

$$dV = 3b\left(h_1^2 dh_1 + h_2^2 dh_2 + h_3^2 dh_3 + \ldots\right) = 0. \tag{8}$$

Ultimele două relaţii sunt adevărate numai dacă este satisfăcută condiţia

$$\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 : \ldots = h_1 : h_2 : h_3 : \ldots \tag{9}$$

La echilibru presiunile vaporilor p_1, p_2, p_3,... pe feţele cristalului sunt egale între ele. Din relaţia (4) se vede ca energia σ_i este proporţională cu h_i. Pentru a calcula constanta C din relaţia (4) vom scrie relaţia lui Gibbs-Thomson sub forma

$$RT \ln \frac{p_i}{p_\infty} = 2V_0 \cdot \frac{\sigma_i}{h_i}, \tag{10}$$

unde V_0 este volumul molar. Pentru potenţialele chimice ale cristalului care se găsesc în echilibru cu vaporii se poate scrie

$$\mu = RT \ln p_r \; ; \; \mu_r = RT \ln p \tag{11}$$

şi din (10) şi (11) se obţine

$$\mu_i - \mu_r = RT \ln \frac{p_i}{p} = 2v \frac{\sigma_i}{h_i} = RT \frac{\Delta p}{p_r}$$

Rezultă că

$$C = \frac{\mu_i - \mu_\infty}{2v}, \tag{12}$$

unde μ_i, μ_r se referă la potenţialul chimic al unui cristalit, respectiv al unui cristalit mare. Unui potenţial chimic dat îi corespunde un cristal cu un h_i determinat. Dacă h_i este mai mare decât valoarea corespunzătoare distanţei minime h_i^0 atunci cristalul va creşte, iar dacă h_i este mai mic decât h_i^0, atunci acesta se va solvi.

38. Un lichid formează pe o suprafaţă unghiul de margine (unghi de racordare). În stare de echilibru se vede că

$$\gamma_{c/l} = \sigma_c - \sigma_l \cos\theta \qquad (1)$$

Când udarea este completă $\theta = 0$ şi (1) devine

$$\sigma_l + \gamma_{c/l} < \sigma_c \qquad (2)$$

Relaţia (1) este valabilă pentru udarea limitată a cristalului. Dacă udarea lipseşte, $\theta = 180°$ şi (1) devine

$$\gamma_{c/l} > \sigma_c + \sigma_l \qquad (3)$$

Mai sus se consideră o suprafaţă perfect netedă. Dacă aceasta prezintă asperităţi, neregularităţi, $\cos\theta' = k\cos\theta$, unde k este un coeficient care caracterizează gradul de asperitate.

39. Pe fig. V.39.1 se dă schema germinării eterogene a fazei β din faza α, topitură pe un suport construit din altă substanţă. În acest caz formarea noii faze depinde de forţele de interacţiune dintre faza β (suport) şi faza α (mamă). Germinarea eterogenă a nucleelor de cristalizare apare dacă

$$\Delta G_{cr}^{cr} < \Delta G_{om}^{cr} \qquad (1)$$

unde ΔG_{om} este energia în creşterea omogenă. Din faza α (izotropă) (topitură, soluţie sau gazoasă) apare pe suportul S nucleul, faza β sub forma unei calote sferice de rază r. Nucleul introdus în topitură formează cu suportul unghiul θ. Pentru starea de echilibru, având în vedere relaţia Young (problema 38), se poate scrie următoarea expresie care leagă energiile ce intră în joc

$$\sigma_{\alpha/\beta}\cos\theta = \sigma_{\alpha/S} - \sigma_{\beta/S} \qquad (2)$$

unde $\sigma_{\alpha/\beta}$, $\sigma_{\beta/S}$, $\sigma_{\beta/S}$ sunt energiile interfazelor ale suprafeţelor care separă fazele. Suportul (S) este ca un catalizator la formarea nucleului dacă unghiul de udare $\theta < 180°$. Dacă se neglijează energia de deformaţie, se obţine ΔG_S, care apare la formarea eterogenă a germenilor de cristalizare.

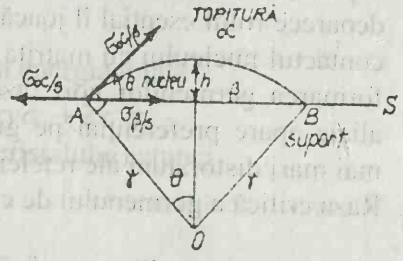


Fig. V.39.1

$$\Delta G_{cr}^{\beta} = \Delta G_S - \Delta G_l = \left(\sigma_{\alpha/\beta}S_1 + \sigma_{\beta/S}S_2 - \sigma_{\alpha/S}S_2\right) - \Delta G_l = \\ = \left[\sigma_{\alpha/\beta}S_1 - \sigma_{\alpha/b}\cos\theta S_2\right] - V_c\Delta q_l \qquad (3)$$

unde $S_1 = 2\pi r h$; $h = r(1-\cos\theta)$ (suprafaţa calotei sferice), h — înălţimea calotei sferice, suprafaţa bazei calotei $S_2 = \pi r^2(1-\cos^2\theta) = \pi r^2\sin^2\theta$, iar $V_c = \frac{\pi h^2}{3}(3r-h) = \frac{\pi r^3}{3}(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)$ este volumul calotei.

Având în vedere cele de mai sus, rezultă

BCU ASTRA UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta G^{N} = -\pi r^2 (1-\cos^2\theta)\sigma_{\alpha\beta}\cos\theta + 2\pi r^2 (1-\cos\theta)\sigma_{\alpha\beta} - \quad (4)$$

$$-\frac{\pi}{3} r^3 (2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2 \Delta q_1$$

Din ultima relație se găsește raza critică r_c a germenului și ΔG .

Pentru aceasta se procedează ca în problema 35 de unde rezultă

$$r_c = \frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{\Delta q_1}; \quad \Delta G_{et}^{critic} = \frac{4\pi\sigma_{\alpha/\beta}^3}{3(\Delta q_1)^2}(2+\cos\theta)(1-\cos\theta) \quad (5)$$

Cu alte cuvinte

$$\Delta G_{et}^{max} = \Delta G_{et}^{critic} = \Delta G_{om}^{critic} \cdot f(\theta), \quad (6)$$

unde ΔG_{om}^{critic} este energia liberă a formării omogene a unui germene în volumul fazei α și

$$f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \quad (7)$$

Pentru $\theta = 180°$, adică suportul nu se udă cu faza β, atunci $f(\theta) = 1$ și $\Delta G_{et}^{critic} = \Delta G_{om}^{critic}$, suportul n – are influență catalitică. Dacă $\theta = 0$, $f(\theta) = 0$, $\Delta G_{et}^{critic} = 0$ și formarea eterogenă a nucleelor noilor faze este preferențială.

Pentru $\theta < 180°$, $\Delta G_{et}^{critic} < \Delta G_{om}^{critic}$.

Formarea nucleelor în interiorul fazei solide a cristalului în soluțiile solide suprasaturate sau în transformările polimorfe este un proces complex, deoarece rolul esențial îl joacă structura cristalografică și tensiunea elastică la contactul nucleului cu matrița. Defectele structurale au o acțiune catalitică la formarea germenilor noii faze. Experimental s-a constatat că faza nouă la aliaje apare preferențial pe granițele grăunților, adică pe porțiunile cu cele mai mari distorsiuni ale rețelei.

40. Raza critică a germenului de creștere a fierului se determină din formula

$$r_c = \frac{2M\sigma T_t}{\rho \Delta q \Delta T} \approx 4.10^{-6}\,\text{cm}$$

41. Lucrul de formare a nucleului unei faze este dat de

$$A = \frac{32\sigma^3 T_t^2 M^2}{\rho^2 \Delta q^2 \Delta T} = 6.2 \cdot 10^{-11}\,\text{erg}$$

42. Solubilitatea cristaliților noi este dată de formula

$$i \ln \frac{c_r}{c_a} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r}$$

unde i este creșterea relativă a numărului particulelor substanței solvite, datorită disociației: pentru gips $i = 1.65$. După introducerea datelor

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{c_r}{c_\infty} = 1{,}398 \quad c_r = \ln 8 \text{ mmol/l}$$

43. Lucrul de formare A a nucleului de cristalizare pe peretele solid

$$A = \frac{1}{3}\pi r_c^2 \sigma\left[2(1-\cos\theta) - \sin^2\theta\cos\theta\right], \tag{1}$$

unde r_c – raza critică a nucleului, θ - unghiul de udare.
În expresia (1) s-a neglijat componenta de volum. Lucrul de formare a nucleelor de cristalizare este egal cu

$$A_{max} = \frac{2}{3}\pi r_c^2 \sigma \tag{2}$$

Raza critică a nucleului

$$r_c = \frac{2M\sigma T_t}{\rho \Delta q \Delta T} \tag{3}$$

Înlocuind valorile date găsim

$$A_{max} = \frac{8}{3}\frac{\pi M^2 \sigma^3 T_t^2}{\rho \Delta q^2 \Delta T^2} = 0{,}19 \cdot 10^{-5} \text{ erg}.$$

44. Fie σ_1 şi σ_2 - energia suplimentară corespunzătoare ale feţelor prismei şi bazei. Atunci energia feţei prismei

$$E_1 = xy \cdot \sigma_1, \tag{1}$$

iar pentru bază

$$E_2 = x^2 \cdot \sigma_2. \tag{2}$$

Pentru stabilitatea cristalului este necesar ca energia totală

$$E = 4E_1 + 2E_2 = 4xy\sigma_1 + 2x^2\sigma_2 \tag{3}$$

să fie minimă. Deoarece $x^2y = V$ (volumul cristalului) atunci

$$E = \frac{4V\sigma_1}{x} + 2x^2\sigma_2 \tag{4}$$

Pentru starea de echilibru

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{4v\sigma_1}{x^2} + 4x\sigma_2 = 0, \tag{5}$$

de unde rezultă

$$y\sigma_1 = x\sigma_2; \frac{x}{y} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \tag{6}$$

45. Dacă faţa cubului o notăm cu A, iar faţa octaedrului cu B, atunci suprafaţa totală a octaedrului cub este dată de

$$S = 6S_{100} + 8S_{111} \tag{1}$$

ECU ASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$S_{100} = y^2 - 4\frac{x^2}{2} = y^2 - 2x^2 \quad (2)$$

$$S_{111} = \frac{z^2\sqrt{3}}{2} = \frac{x^2\sqrt{3}}{2} \quad (3)$$

Atunci energia superficială a cristalului

$$U = 6\left(y^2 - 2x^2\right)\sigma_A + \frac{8x^2\sqrt{3}}{2}\sigma_B \quad (4)$$

iar volumul cristalului

$$V = y^3 - \frac{4}{3}x^3 \quad (5)$$

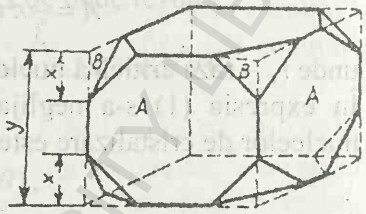


Fig. V.45.1

Să găsim minimul energiei superficiale la volumul constant

$$\frac{dU}{dx} = 12\sigma_A y dy - 4\left(\sigma_A - 2\sqrt{3}\sigma_B\right)x = 0 \quad (6)$$

$$\frac{dV}{dx} = 3y^2\frac{dy}{dx} - \frac{12}{3}x^2 .$$

de unde

$$y\frac{dy}{dx} = \frac{4}{3}x^2 y - 1 . \quad (7)$$

Atunci

$$\frac{dU}{dx} = 16\sigma_A y^2 x^2 - 4\left(6\sigma_A - 2\sqrt{3}\sigma_B\right)x = 0 . \quad (8)$$

De mai sus rezultă

$$x = \left(\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\sigma_B}{\sigma_A}\right)y . \quad (9)$$

Deoarece y este întotdeauna mai mare decât zero, iar x [illegible] 0, atunci

$$\frac{3}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad 0 \quad (10)$$

sau

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad \frac{3}{\sqrt{3}} - \sqrt{3} = 1{,}73 \quad (11)$$

46. Numărul noilor nuclee care apar după intervalul de timp dt este dat de

$$dn = nb(t)dt, \quad (1)$$

unde n – numărul nucleelor care apar în unitatea de volum şi unitatea de timp.
$b(t)$ – volumul de lichid necristalizat în momentul t.
În momentul t_1, cristaliţii care s-au transformat la momentul t, au volumul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$8v^3(t_1-t)^3dn = 8v^3n(t_1-t)^3b(t)dt \qquad (2)$$

unde v este viteza de creştere. În momentul t_1 volumul fazei lichide este egal cu

$$b(t_1) = 1 - 8v^3n\int_0^{t_1}(t_1-t)^3 b(t)dt \qquad (3)$$

Rezolvarea acestei integrale dă

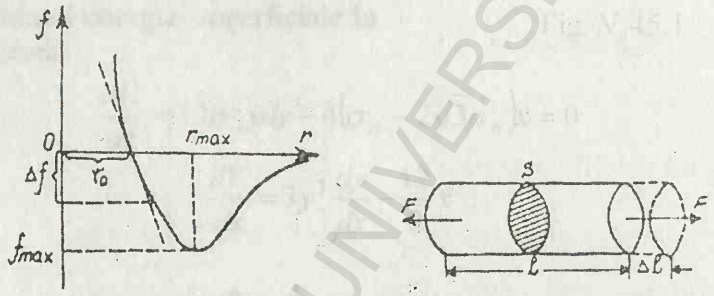
$$h = \mathrm{ch}(pt_1)\cos(pt_1) \qquad (4)$$

unde ch – cosinusul hiperbolic, iar $p = \sqrt{12nv^3}$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL VI
PROPRIETĂȚILE ELASTICE ȘI NEELASTICE ALE CORPURILOR SOLIDE

1. Indiferent de natura forțelor de interacțiune dintre particulele constituente ale corpurilor solide, se observă că la creșterea distanței r dintre particule predomină forțele de atracție, care scad repede cu creșterea lui r. La apropierea atomilor predomină forțele reciproce de respingere dintre particule, datorită respingerii păturilor lor electronice. Dependența forței f ca funcție de distanța r este dată de fig. VI.1.1a. La distanța $r = r_0$ forțele de



a) b)

Fig. VI.1.1

respingere și atracție sunt egale și atomii, în absența forțelor exterioare, sunt așezați la distanța r_0 unul față de altul.

Să aplicăm la capetele unei bare (fig. VI.1.1b) de secțiune S și lungime l, forțele de alungire F. Sub acțiunea acestor forțe bara se alungește cu Δl, iar distanța dintre atomi crește cu Δr. Alungirea lanțului de atomi Δl este legată de Δr prin relația

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta r}{r} \tag{1}$$

La deplasarea atomilor din pozițiile lor de echilibru, între aceștia apar forțe de atracție Δf iar $|\Delta f|$ crește cu creșterea distanței Δr. La alungiri mici $\Delta r \ll r_0$ și deci $\Delta l \ll l$, dependența complexă a lui Δf de Δr poate fi înlocuită cu o dreaptă punctată pe fig. VI.1.1a. În acest caz se poate scrie

$$\Delta f = -k \cdot \Delta r \tag{2}$$

unde k este coeficientul de proporționalitate, care depinde de forma curbei de interacțiune pentru atomii corpului dat. Bara o putem imagina ca formată dintr-o serie de lanțuri atomice paralele. Numărul acestor lanțuri care revin unei secțiuni unitate din suprafața transversală îl notăm cu n_0. Rezultă astfel că asupra secțiunii transversale S acționează forța sumă de atracție dată de

$$\sum \Delta f_i = -k \cdot \Delta r \cdot n_0 \cdot S \tag{3}$$

Mărimea Δr va creşte până când această forţă va egala forţa de alungire F adică

$$F = -\sum \Delta f_i \tag{4}$$

Având în vedere (1) găsim

$$F = k \cdot n_0 \Delta r \cdot S = n_0 \cdot r_0 \frac{\Delta l}{l} S \tag{5}$$

Notăm cu $k \cdot n_0 \cdot r_0 = E$ şi în final rezultă legea lui Hooke

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \frac{\Delta l}{l} = E\varepsilon , \tag{6}$$

unde ε reprezintă deformaţia relativă. De aici se vede că $E = F/S$, la $\Delta l/l = 1$ adică modulul de elasticitate este numeric egal cu tensiunea care se aplică eşantionului pentru a-i dubla lungimea. Legea lui Hooke este valabilă pentru $\Delta r/r = \Delta l/l \blacksquare 1$. Tangenta în punctul $r = r_0$ are aceeaşi pantă de ambele părţi ale acestui punct şi de aceea legea lui Hooke este valabilă şi pentru contracţii adică $\Delta l < 0$ şi $F < 0$. Cea mai mare forţă de atracţie este $|f_{max}|$. Dacă alungirea continuă şi distanţele dintre atomi devine $r > r_{max}$ atunci corpul se rupe, deoarece $F > |f_{max}|$, iar tensiunea de rupere este egală cu

$$\sigma_r = F_{max}/S = |f_{max}| \cdot n_0 \tag{7}$$

Experimental s-au observat abateri de la legea (7), deoarece suprafaţa corpurilor prezintă microfisuri, neomogenităţi şi alte defecte ale reţelei cristaline, cum ar fi dislocaţiile.

2. a) Din datele problemei rezultă

$$F/S_0 = 19{,}7 \text{ kgf/mm}^2; \quad F = 19{,}7S_0 \tag{1}$$

Suprafaţa transversală a barei S_0 se modifică la deformaţie şi devine S_d

$$S_d = S_0 - 0{,}62S_0 = 0{,}38S_0 \tag{2}$$

b) După cum se ştie, deformaţia momentană $d\varepsilon = dl/l$. Prin integrare se găseşte

$$\varepsilon_r = \int_{l_0}^{l_d} \frac{dl}{l} = \ln \frac{l_d}{l_0} \tag{3}$$

Considerând volumul constant se obţine

$$S_d l_d = S_0 l_0; \; \varepsilon_r = \ln(S_0/S_d) = 0{,}97 = 97\% \tag{4}$$

3. După cum se ştie

$$\varepsilon_0 = \frac{\Delta l}{l} = (2{,}982 - 2{,}847)\frac{1}{l} = 0{,}135\frac{1}{l} \tag{1}$$

Având în vedere expresia deformaţiei neelastice

$$\varepsilon_r = \varepsilon_0 \exp(-t/\lambda) = 0{,}135 = \exp(-300/\lambda); t = 300\text{s} \tag{2}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucât

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta l}{l} = \frac{0.135}{l}\exp(-300/\lambda) = \frac{2.982 - 2.974}{l} \tag{3}$$

adică

$$\frac{0.135}{l}\exp(-300/\lambda) = \frac{0,008}{l}, \tag{4}$$

dacă se logaritmează ultima expresie se obține

$$-300/\lambda = \ln 8 - \ln 135 \tag{5}$$

De mai sus găsim

$$\frac{300}{\lambda} = \ln\left(\frac{135}{8}\right) : \lambda = \frac{300}{\ln\left(\frac{135}{8}\right)} = 106\,\text{s} \tag{6}$$

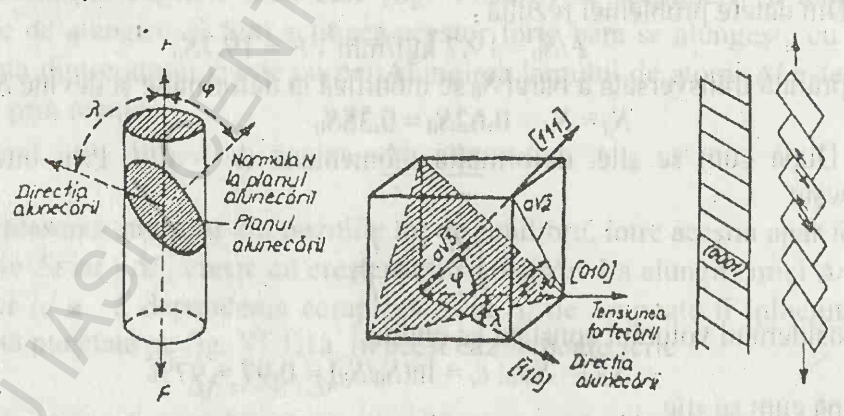
După două minute (120 s) de la înlăturarea sarcinii de deformație se obține pentru ε_r

$$-\varepsilon_r = -\frac{135}{l}\exp(-120/106) \tag{7}$$

Se ia minus deoarece se produce o restabilire a dimensiunilor inițiale. În final găsim $\varepsilon_r = 0.043/l$, adică alungirea remanentă $\Delta l = 0.043$ mm.

4. Alunecarea apare la depășirea valorii critice a tensiunii critice a tensiunii critice de forfecare τ_c (fig. VI.4.1a) adică

$$\pm \tau_c = \tau \cdot \cos\varphi \cdot \cos\lambda \tag{1}$$



a) b)

c)

Fig. VI.4.1

Ultima relație reprezintă legea lui Schmidt. Din fig. VI.4.1b rezultă

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

$$\varphi = \measuredangle([010],[111]); \cos\varphi = 1/\sqrt{3}$$
$$\lambda = \measuredangle([010],[110]); \cos\lambda = 1/\sqrt{2} \qquad (2)$$
$$\tau_c = 0{,}07\,\text{kgf/mm}^2 \cdot \frac{1}{6} = 0{,}012\,\text{kgf/mm}^2$$

Pe fig. VI.4.1c se observă alunecarea în monocristalul cu rețea hc. Alunecarea se produce paralel cu planul cu vectorul Burgers cel mai mic (0001).

5. Rețeaua cfc are planele de alunecare de forma {111}, în total 8, dar două câte două paralele. Rezultă că distincte sunt numai patru plane de alunecare. Fiecare plan {111} conține 3 direcții de alunecare. Rezultă că rețeaua cfc are 12 sisteme de alunecare. Planul de alunecare împreună cu direcția de alunecare se numește sistem de alunecare. Condiția ca planul (*hkl*) să aparțină zonei [*uvw*] este dată de relația

$$hu + kv + lw = 0 \qquad (1)$$

Dacă se introduc indicii planelor, atunci din familiile indicate în relația 1 se găsesc acele plane care aparțin axei de zonă [111]. Acestea sunt $(1\,\bar{1}\,0)$, [111]; $(11\bar{2})$, [111]; $(12\bar{3})$, [111]. Ultimele expresii se numesc sisteme de alunecare, iar planele de alunecare sunt $(1\,\bar{1}\,0)$, $(11\bar{2})$, $(12\bar{3})$.

Întrucât rețeaua cvc nu este compactă față de rețeaua cfc, atunci prima are mai multe plane cu densitate atomică mare {110}, {112}, {123}.

Direcțiile de alunecare sunt <111>. În total sunt 48 de sisteme de alunecare posibile. Deoarece planele de alunecare ale rețelei cvc nu sunt atât de compacte ca cele ale rețelei cfc pentru alunecare se cere o tensiune tangențială τ mai mare.

6. Pentru rezolvarea problemei se pleacă de la expresia legii lui Hooke pentru corpurile cristaline.

$$s_i = s_{ij}\sigma_j \quad i,j = 1,2,3,\ldots,6, \qquad (1)$$

unde s_{ij} sunt constantele elastice, iar s_i și σ_j sunt componentele tensorului deformației elastice respectiv ale tensorului tensiunilor elastice. Legea Hooke dată de (1) a fost scrisă sub formă matricială sau în spațiul cu 6 dimensiuni. Având în vedere simetria intrinsecă a tensorilor materiali s_{ij} și c_{ij} ca și simetria cristalină a cristalelor cubice, o parte din componentele σ_i sunt reale. Deoarece alungirea are loc numai după [100] rezultă că s_1 și deci (1) devine

$$s_1 = s_{11}\sigma_1;\ s_2 = s_{12}\sigma_1;\ s_3 = s_{12}\sigma_1 \qquad (2)$$

Coeficientul lui Poisson se definește ca raportul

$$\nu = -s_1/s_2 = -s_{11}/s_{12}. \qquad (3)$$

7. Între atomii materialului acționează forțe de coeziune, care determină rezistența lui mecanică.

Se presupune că forța de coeziune este o funcție sinusoidală de x de forma

$$\sigma = \sigma_0 \sin\frac{2\pi x}{\lambda} \tag{1}$$

Energia pe unitatea de suprafață necesară ruperii este egală cu suprafața de sub curbă (fig. VI.7.1), adică

$$U = \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \sigma_0 \sin\frac{2\pi x}{\lambda} dx = \sigma_0 \frac{\lambda}{\pi} \tag{2}$$

unde λ este distanța indicată pe figură.

Dacă notăm cu γ energia specifică formării unei noi suprafețe și avem în vedere că prin rupere apar două suprafețe din ultima expresie găsim

$$\frac{\lambda\sigma_0}{\pi} = 2\gamma; \sigma_0 = \frac{2\pi\gamma}{\lambda} \tag{3}$$

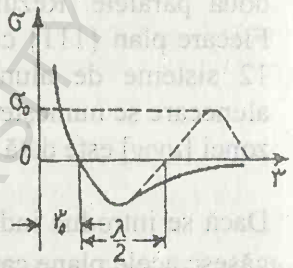


Fig. VI.7.1

Folosind legea lui Hooke obținem

$$\sigma = E\frac{x}{r_0}; \frac{d\sigma}{dx} = \frac{E}{r_0} \tag{4}$$

unde r_0 este distanța dintre atomi în absența în absența sarcinii exterioare și E modulul lui Young. Din expresia (1) obținem

$$\frac{d\sigma}{dx} = \sigma_0 \frac{2\pi}{\lambda}\cos\frac{2\pi x}{\lambda}. \tag{5}$$

Înlocuind (5) în (4) , pentru x mic rezultă

$$\lambda = \sigma_0 \frac{2\pi r_0}{E}. \tag{6}$$

Din (6) și (3) se găsește

$$\sigma_0 = \left(\frac{\gamma \cdot E}{r_0}\right)^{1/2}. \tag{7}$$

Având în vedere că în general pentru metale $r_0 = 3$ Å și $E = 10^{11}$ dyn/cm^2 și $\gamma = 10^3$ erg/cm^2, se găsește valoarea lui $\sigma_0 = 10^8$ N/m^2.

8. Se pleacă de la legea lui Hooke $s_i = s_{ij}\sigma_j$ și are în vedere că la compresiunea hidrostatică numai componentele $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = -p$ sunt diferite de 0.

Deformația de volum este dată de relația

$$s_1 + s_2 + s_3 = -[s_{11} + s_{22} + s_{23} + 2(s_{12} + s_{23} + s_{13})]\,p \tag{1}$$

Deoarece cristalul este cubic, avem $s_{11} = s_{22} = s_{33}$ și $s_{12} = s_{13}$ și se găsește pentru compresibilitatea χ expresia

$$\chi = -\frac{s_1 + s_2 + s_3}{p} = 3(s_{11} + 2s_{12}) \tag{2}$$

Deoarece

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$c_{11} + 2c_{12} = \frac{1}{s_{11} + 2s_{12}}, \tag{3}$$

rezultă în final

$$k = 1/\chi = (c_{11} + 2c_{12})/3. \tag{4}$$

9. Modulul elastic E (notat uneori cu Y – Young) al cristalelor din sistemul cubic este dat de expresia

$$\frac{1}{E} = s_{11} - 2\left(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}\right)\left(\gamma_1^2 \cdot \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \cdot \gamma_3^2 + \gamma_3^2 \cdot \gamma_1^2\right) \tag{1}$$

unde γ_1, γ_2 şi γ_3 sunt cosinuşii directori pentru direcţia cristalină dată

$$\gamma_1 = \cos([100],[210]) = \frac{2}{\sqrt{5}}; \gamma_2 = \frac{1}{\sqrt{5}}; \gamma_3 = 0.$$

Din expresia anterioară găsim că unghiul dintre două direcţii cristaline se determină cu ajutorul formulei

$$\cos\varphi = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \cdot \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}} \tag{2}$$

Modulul Young în direcţia de alungire se determină ca raportul tensiunii de alungire la deformaţia de alungire şi este egal cu $\frac{1}{s'_{11}}$, dacă lungimea barei s-a luat după o direcţie arbitrară Ox'_1([210]). Axele de coordonate au fost luate paralel cu muchiile tubului şi deci

$$c_{11} = c_{22} = c_{33}; c_{44} = c_{55} = c_{66}; c_{12} = c_{23} = c_{13}. \tag{3}$$

Calculând găsim

$$\frac{1}{E} = 0{,}5 \cdot 40 \cdot 10^{-11}\,\frac{\text{m}^2}{\text{N}}; E = 1{,}852 \cdot 10^{11}\,\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \tag{4}$$

Modulul de forfecare G se găseşte din expresia

$$\frac{1}{G} = s_{44} + 4\left(s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2}\right)\left(\gamma_1^2 \cdot \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \cdot \gamma_3^2 + \gamma_1^2 \cdot \gamma_3^2\right) \tag{5}$$

$$\frac{1}{G} = 1{,}1 \cdot 10^{-11}\,\text{m}^2/\text{N}; G = 0{,}91 \cdot 10^{11}\,\text{N/m}^2$$

10. Pentru substanţele din sistemul monoclinic legătura dintre compresibilitatea liniară şi constantele elastice se exprimă cu ajutorul relaţiei

$$\chi = A_1\gamma_1^2 + A_2\gamma_2^2 + A_3\gamma_3^2 + A_5\gamma_1\gamma_3 \tag{1}$$

unde γ_1, γ_2 şi γ_3 sunt cosinuşii directori ai direcţiei date în raport cu sistemul ortogonal de axe de coordonate ales

BUASM CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$A_1 = s_{11} + s_{12} + s_{13}$$
$$A_2 = s_{12} + s_{22} + s_{23} \quad (2)$$
$$A_3 = s_{31} + s_{32} + s_{33}$$
$$A_5 = s_{15} + s_{25} + s_{35}$$

Pentru direcția [100] $u_1 = 1$; $v_1 = 0$; $w_1 = 0$; $\gamma_1 = \cos\varphi_1 = 1$ și

$$\chi_1 = A_1 = 0{,}32 \cdot 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{N}$$

Pentru direcția [010] $\gamma_2 = \cos\varphi_2 = 1$ și

$$\chi_2 = A_2 = 0{,}51 \cdot 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{N}$$

Pentru direcția [001] $\gamma_3 = \cos\varphi_3 = 3$ și

$$\chi_3 = A_3 = 0{,}73 \cdot 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{N}$$

11. Expresiile care dau cele două mărimi c_{ij} și s_{ij} au forma

$$c_{ij} = \frac{s_{ij}}{\Delta s}; s_{ij} = \frac{c_{ij}}{\Delta c} \quad (1)$$

unde Δs și Δc reprezintă determinanții

$$\Delta c = \begin{vmatrix} c_{11} & \cdots & c_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{16} & \cdots & c_{66} \end{vmatrix}; \Delta s = \begin{vmatrix} s_{11} & \cdots & s_{16} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{16} & \cdots & s_{66} \end{vmatrix} \quad (2)$$

La scrierea determinanților s-a avut în vedere că $c_{ij} = c_{ji}$ și $s_{ij} = s_{ji}$. Mărimile Δs_{ij} și Δc_{ij} sunt minorii complementari (determinanți de ordinul 5), obținuți din determinanții Δs și Δc după tăierea liniei i și a coloanei j. Întrucât pentru cristalele cubice determinantul are forma

$$\Delta c = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{vmatrix} \quad (3)$$

Rezultă că

$$s_{44} = \frac{1}{c_{44}}; s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12}) \cdot (c_{11} + 2c_{12})}; s_{12} = \frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12}) \cdot (c_{11} + 2c_{11})}$$

12. Presupunem că distanța dintre planele de alunecare este a, iar distanța dintre atomi în direcția alunecării este $b = r_0$. Sub acțiunea tensiunii de forfecare τ șirul superior de atomi (fig. VI.12.1a) se deplasează în raport cu șirul 2 cu distanța x.

Să găsim mai întâi dependența dintre mărimea alunecării x și tensiunea τ aplicată. În pozițiile A și B tensiunea τ este nulă deoarece acestea sunt poziții staționare. Din considerente de simetrie τ devine nulă de asemenea și în

UAIC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

punctele din centrele distanțelor dintre atomi. Fiecare atom este atras de nodul cel mai apropiat al rețelei. Rezultă că tensiunea τ trebuie să fie o funcție periodică de x cu perioada b adică

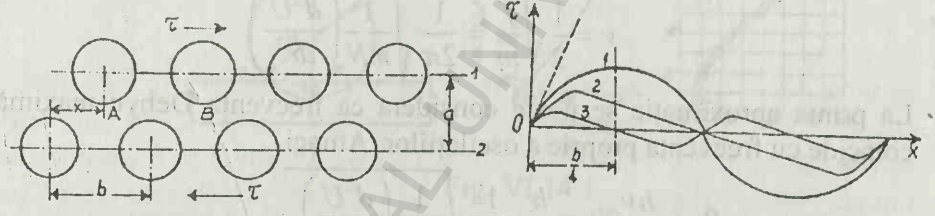
$$\tau = \tau_0 \sin \frac{2\pi x}{b}$$

Constanta τ_0 se determină din condiția ca panta tangentei în origine la valori mici ale lui x (fig. VI.12.1b) să coincidă cu modulul de forfecare G_0.Din legea lui Hooke și pentru x mic

$$\tau = \tau_0 \frac{2\pi x}{b} = \frac{G_x}{a} \tag{1}$$

Din (1) se vede că

$$\tau_0 = \frac{G_x}{2\pi} \cdot \frac{b}{a} \tag{2}$$



a) b)

Fig. VI.12.1

Tensiunea critică maximă se atinge la $x = b/4$. Având în vedere această valoare din (1) rezultă $\tau = \tau_0$. Dacă $a = b$ obținem

$$\tau_c = \tau_0 = \frac{G}{2\pi} \tag{3}$$

Ultima expresie reprezintă rezistența critică maximă de forfecare. Calcule mai riguroase dau $\tau_0 = G/30$. În cazul fierului tensiunea critică este egală cu

$$\tau_0 = 1100 \text{ kgf/mm}^2 = 1{,}72 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2 \tag{4}$$

Experimentele arată că valoarea tensiunii critice este mult mai mică decât cea calculată și anume variază în limitele 10^{-2}-10^{-4} G. Această neconcordanță se explică prin prezența defectelor structurale a dislocațiilor în rețeaua cristalină. Curbele (2) și (3) se referă la cazurile reale. În cristalele recoapte de aluminiu, zinc și altele forfecarea începe la $\tau_c = 10^{-4} G$.

13. Modulul de compresibilitate al unui material se definește prin

$$k = \frac{1}{\chi} = V \frac{d^2U}{dV^2} \tag{1}$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde U este energia internă şi V volumul. Vom considera o moleculă-gram. Deoarece volumul este egal cu

$$V = pNr^3, \tag{2}$$

unde N este numărul atomilor dintr-o moleculă-gram, p - coeficientul de împachetare şi r distanţa dintre atomii vecini în reţea atunci

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{9pNr_0}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} \tag{3}$$

Admiţând că atomii sunt deplasaţi puţin de la poziţiile lor, cu alte cuvinte acţionează o forţă cvasielastică

$$F = -f\xi \tag{4}$$

unde

$$f = \frac{1}{N}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0}, \tag{5}$$

frecvenţa proprie a oscilaţiilor atomilor se determină din relaţia

$$\nu = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{f}{m}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{mN}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0}} \tag{6}$$

La prima aproximaţie se poate considera că frecvenţa Debye maximă ν_{max} coincide cu frecvenţa proprie a oscilaţiilor. Atunci

$$\theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k} = \frac{h}{k}\cdot\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{mN}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0}} \tag{7}$$

unde h şi k sunt constantele lui Planck respectiv Boltzmann.
Dacă se înlocuieşte d^2U/dr^2 din (3) în (7) se obţine pentru θ_D

$$\theta_D = \frac{h}{2\pi k}\sqrt{\frac{9pr_0}{m\chi}}$$

Pentru reţeaua cfc a cuprului

$$a = r_0\sqrt{2}; p = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

şi în final se obţine

$$\theta_D = \frac{2}{\pi k}\sqrt{\frac{9a}{2m}} = 342\ \text{K}$$

14. Duritatea poate fi determinată prin două grupe de metode: metode statice şi metode dinamice.
I. Din grupa metodelor statice fac parte:
a) metode prin zgâriere:
1. zgârierea cu un corp mai dur - metoda Mohrr:

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

2. zgârierea cu un con de diamant - metoda Martens;

b) metode prin apăsare:

1. apăsare cu o bilă de oțel - metoda Brinell;
2. apăsare cu o piramidă de diamant - metoda Vickers și metoda microdurității;
3. apăsare cu un con de diamant sau bilă de oțel-metoda Rockwell;

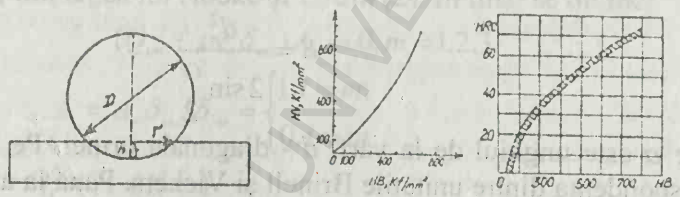
II. Din grupa metodelor dinamice fac parte:

a) metode elastice - scleroscopul Shore și duroscopul;

b) metode dinamice

1. sarcina dinamică constantă (ciocan Baumann);
2. sarcină dinamică variabilă (ciocan Poldi);

Duritatea mai poate fi măsurată și prin metode fizice - metode magnetice (duroscoape magnetice).



a) b) c)

Fig. VI.14.1

În metoda Brinell se determină rezistența pe care o opune materialul la pătrunderea unei bile de oțel călit cu diametrul D sub acțiunea sarcinii constante F ce se aplică în timp dat.

Duritatea Brinell se notează cu HB și se definește ca raportul dintre sarcina de încărcare F aplicată probei și aria calotei sferice imprimată, lăsată de bilă în metalul încercat, adică

$$HB = \frac{\text{sarcina aplicată (kgf)}}{\text{aria calotei sferice(mm}^2\text{)}} = \frac{F}{S}\frac{\text{kgf}}{\text{mm}^2} \qquad (1)$$

Aria calotei sferice $S = \pi Dh$. Din fig. VI.14.1a se vede că

$$r^2 = h(D - h), \qquad (2)$$

unde $d = 2r$ este diametrul urmei bilei de probă (piesă), iar h este adâncimea gropiței. Din fig. VI.14.1a rezultă

$$h = \frac{D - \sqrt{D^2 - d^2}}{2} \qquad (3)$$

adică

$$HB = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \qquad (4)$$

BCU "SPIRU HARET" UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se scoate d din (4) se obține

$$d = \sqrt{D^2 - \left(D - \frac{2F}{D \cdot \mathrm{HB}}\right)^2} \cong 8.68\,\mathrm{mm} \qquad (5)$$

Diametrul bilei se ia în funcție de grosimea materialului care trebuie să fie de cel puțin 10 h. În practică se folosesc bile cu D = 10; 5; 2.5; 1.25; 0.625 mm. Alegerea dimensiunilor bilelor ca și a sarcinilor F sunt în funcție de grosimea materialului, respectiv de natura materialului.

Duritatea Vickers se definește ca rezistența pe care o opune materialul la pătrunderea penetratorului piramidal de diamant cu baza pătrat cu unghiurile la vârf dat, sub acțiunea sarcinii constanta F adică

$$\mathrm{HV} = \frac{\mathrm{F(kgf)}}{\text{aria piramidei S(mm}^2\text{)}} = \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{S}}\left[\frac{\mathrm{kgf}}{\mathrm{mm}^2}\right]$$

$$S = \frac{d^2}{2\sin\frac{\alpha}{2}}$$

unde α este unghiul de la vârf, d - diagonala urmei. Pe fig. VI.14.1b se dă corespondența dintre unitățile Brinell și Vickers. Până la aprox. 300 kgf/mm^2, cele două durități coincid. În metoda Rockwell, numită și metoda cu sarcină inițială duritatea se exprimă ca diferența dintre o adâncime de pătrundere convențională E și adâncimea de pătrundere reală e a penetratorului în proba studiată, determinată de o sarcină care se adaugă sarcinii inițiale adică

$$\mathrm{HR} = E - e \text{ (unități Rockwell)}$$

Ultima relație devine

$$\mathrm{HR} = 100 \text{ (diviz. R)} - e \text{ pentru con}$$
$$\mathrm{HR} = 130 \text{ (diviz. R)} - e \text{ pentru bilă}$$

Pe aparat se citesc direct diferențele, adică duritatea în unități Rockwell. Legătura dintre durități în scară Brinell și Rockwell este dată informativ pe fig. VI.14.1c.

15. Pentru a găsi vitezele de propagare ale undelor elastice se pornește de la ecuația de propagare a acestor unde în cristale. Această ecuație are forma

$$\rho \frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}, \quad i,k = 1,2,3 \qquad (1)$$

unde ρ este densitatea mediului socotit omogen și nelimitat și în care nu au loc pierderi de energie, $\frac{\partial^2 U_i}{\partial t^2}$ reprezintă accelerația punctelor materiale ale mediului cristalin, x_k sunt coordonatele particulelor care suferă deplasări la

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

propagarea undei. $\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k}$ - reprezintă forțele pe unitatea de volum. Considerăm că în mediu se propagă o undă plană monocromatică de forma

$$U_i = A_i \exp j(\vec{k}\vec{r} - \omega t); \left|\vec{k}\right| = \frac{\omega}{v_n} \tag{2}$$

unde $\vec{k}$ este vectorul de undă, ω pulsația undei elastice, $\vec{r}$ - vectorul care leagă originea sistemului de coordonate cu un punct al frontului de undă (aici un plan), A_i - amplitudinile undelor (distanțele de deplasare ale particulelor ce alcătuiesc corpul cristalin) care se consideră constante de-a lungul propagării, j unitatea imaginară, v_n viteza de deplasare a frontului de undă numită și viteză de fază sau viteză după normala la acest front. Vitezele undelor elastice după diferite direcții cristaline se determină dacă în ecuația (1) se înlocuiesc expresiile lui σ_{ik} din legea lui Hooke și U_i din (2). În final se obține:

$$(Q_{im} - \rho v_n^2 \delta_{im}) A_m = 0; m = 1,2,3 \tag{3}$$

$$A_i = A_m \delta_{im}; \delta_{im} = \begin{cases} 1, i = m; \\ 0, i \neq m \end{cases} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} & l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1 \\ & Q_{im} = Q_{mi} = C_{iklm} l_k l_j; k_1 = k l_1 \end{aligned} \tag{5}$$

l_l, l_k sunt cosinușii directori ai vectorului de undă $k = k(l_1, l_2, l_3)$ care coincide cu normala $\vec{n}$ la frontul de undă $\left(\vec{v}_n = \frac{\omega}{k} \cdot \vec{n}\right)$, mai exact l_1, l_2, l_3 reprezintă cosinușii directori ai direcției în care are loc propagarea undei. C_{iklm} sunt modulii de elasticitate din legea lui Hooke (vezi problema I.64). Pentru ca sistemul omogen de ecuații în A_m să aibă soluții diferite de zero este necesar ca determinantul acestui sistem să fie egal cu zero, adică

$$\left|Q_{im} - \rho \cdot v_n^2 \cdot \delta_{im}\right| = 0 \tag{6}$$

În general în cristalele cu simetria cea mai mică (cristalele din sistemul triclinic) se pot propaga unde care au 18 viteze diferite.

Expresiile lui Q_{im} sunt de forma

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$
\begin{aligned}
Q_{11} &= c_{11}l_1^2 + c_{66}l_2^2 + c_{55}l_3^2 + 2c_{16}l_1l_2 + 2c_{15}l_1l_3 + 2c_{56}l_2l_3 \\
Q_{22} &= c_{66}l_1^2 + c_{22}l_2^2 + c_{44}l_3^2 + 2c_{26}l_1l_2 + 2c_{46}l_1l_3 + 2c_{24}l_2l_3 \\
Q_{33} &= c_{55}l_1^2 + c_{44}l_2^2 + c_{33}l_3^2 + 2c_{45}l_1l_2 + 2c_{35}l_1l_3 + 2c_{34}l_2l_3 \\
Q_{12} &= c_{16}l_1^2 + c_{26}l_2^2 + c_{45}l_3^2 + (c_{12} + c_{66})l_1l_2 + (c_{14} + c_{56})l_1l_3 + (c_{25} + c_{46})l_2l_3 \\
Q_{13} &= c_{15}l_1^2 + c_{24}l_2^2 + c_{35}l_3^2 + (c_{14} + c_{46})l_1l_2 + (c_{13} + c_{55})l_1l_3 + (c_{36} + c_{45})l_2l_3 \\
Q_{23} &= c_{56}l_1^2 + c_{24}l_2^2 + c_{34}l_3^2 + (c_{25} + c_{46})l_1l_2 + (c_{36} + c_{45})l_1l_3 + (c_{23} + c_{44})l_2l_3
\end{aligned}
\tag{7}
$$

Mărimile c_{ik} reprezintă modulii de elasticitate exprimați în spațiul cu șase dimensiuni în care $i, k = 1, 2, 3, \ldots, 6$. Pentru a determina tipul undei, adică a cunoaște dacă unda este longitudinală(L), transversală(T), cvasilongitudinală (QL) sau cvasitransversală (QT) (unda se numește cvasilongitudinală dacă vectorul de deplasare $\vec{A}$ face unghiul cel mai mic cu vectorul de undă $\vec{k}$: dacă vectorul $\vec{A}$ face unghiul cel mai mare cu $\vec{k}$ aceasta se numește cvasi-transversală) este necesar să găsim valorile cosinușilor directori $\vec{p}_i$ ai direcției de oscilație a particulelor în raport cu direcția de propagare. Pentru aceasta observăm că $\vec{A}_m = A\vec{p}_m$ de unde vom găsi

$$
\begin{aligned}
&(Q_{11} - \rho v_n^2)p_1 + Q_{12}p_2 + Q_{13}p_3 = 0 \\
&Q_{12}p_1 + (Q_{22} - \rho v_n^2)p_2 + Q_{23}p_3 = 0 \\
&Q_{13}p_1 + Q_{23}p_2 + (Q_{33} - \rho v_n^2)p_3 = 0 \\
&p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = 1
\end{aligned}
\tag{8}
$$

Într-o direcție cristalină se pot propaga în general trei unde cu viteze diferite. Pentru a vedea tipul undei, se introduce expresia concretă a vitezei v_n determinată și se găsesc valorile lui p_m. Dacă unda este pur longitudinală este necesar ca produsul vectorial

$$
\vec{l} \times \vec{p} = 0; l_i = \cos\theta_i = \frac{x_i}{\sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}} \tag{9}
$$

$$
x_1 = ua; x_2 = vb; x_3 = wc
$$

Pentru unda pură transversală este satisfăcută condiția

$$
\vec{l} \cdot \vec{p} = 0 \tag{10}
$$

După această introducere teoretică să căutăm expresiile concrete ale lui Q_{im} pentru sistemul cubic și pentru direcția [100]. În cazul problemei de față $l_1 = 1, l_2 = l_3 = 0$, iar matricea modulilor de elasticitate pentru cristalele cubice are forma

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\begin{Vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{Vmatrix} \tag{11}$$

Din relația (7) rezultă

$$Q_{11} = C_{11};\ Q_{22} = C_{44};\ Q_{33} = C_{44} \tag{12}$$
$$Q_{12} = Q_{23} = Q_{13} = 0$$

Înlocuind în (6) relațiile (12) se obține

$$(c_{11} - v_n^2)\cdot(c_{44} - \rho\cdot v_n^2)\cdot(c_{44} - \rho\cdot v_n^2) = 0 \tag{13}$$

Cele trei viteze au expresiile

$$v_1 = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}};\ v_2 = v_3 = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \tag{14}$$

Pentru a afla tipul undei înlocuim expresia lui v_1 dată de (14) în (8) de unde găsim

$$\left(c_{11} - \rho\frac{c_{11}}{\rho}\right)p_1 = 0$$
$$\left(c_{11} - \rho\frac{c_{11}}{\rho}\right)p_2 = 0 \tag{15}$$
$$\left(c_{44} - \rho\frac{c_{11}}{\rho}\right)p_3 = 0$$

Deoarece $c_{44} - c_{11} \neq 0$, rezultă că $p_2 = p_3 = 0$ și $p_1 = 1$ deoarece

$$p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 = 1$$

Din (9) rezultă că această undă este longitudinală. Asemănător se găsește din (8) și (10) că cele două unde cu vitezele $v_2 = v_3$ sunt transversale. Undele transversale sunt izotrope. Când două viteze sunt egale, sistemul de ecuații (8) nu dă soluții univoce pentru mărimile p_i.

16. În acest caz $l_1 \neq 0$, $l_2 \neq 0$ și $l_3 = 0$.

$$Q_{11} = c_{11}l_1^2 + c_{44}l_2^2;\ Q_{12} = (c_{12} + c_{44})l_1l_2$$
$$Q_{22} = c_{44}l_1^2 + c_{11}l_2^2;\ Q_{23} = 0 \tag{1}$$
$$Q_{33} = c_{44}(l_1^2 + l_2^2) = c_{44};\ Q_{13} = 0$$

Aceste valori se introduc în determinantul

$$\begin{vmatrix} Q_{11}-\rho v_n^2 & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{12} & Q_{22}-\rho v_n^2 & Q_{23} \\ Q_{13} & Q_{23} & Q_{33}-\rho v_n^2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

După introducerea lui (1) în (2) se obține

$$\left(c_{44}-\rho\cdot v_n^2\right)\left[\left(Q_{11}-\rho\cdot v_n^2\right)\cdot\left(Q_{22}-\rho\cdot v_n^2\right)-Q_{12}^2\right]=0 \qquad (3)$$

De aici se obține

$$v_t=\sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}}\text{(undă izotropă)} \qquad (4)$$

$$v_n=\sqrt{\frac{1}{2\rho}\left(Q_{11}+Q_{22}\pm\sqrt{\left(Q_{11}+Q_{22}\right)^2+4\left(Q_{12}^2-Q_{11}\cdot Q_{22}\right)}\right)} \qquad (5)$$

La propagarea undelor elastice în piezocristale, pentru găsirea expresiilor vitezelor de propagare se pleacă de la ecuațiile efectului piezoelectric.

17. Considerăm că absorbția în ambele eşantioane este de aceeaşi natură, adică variază la fel cu frecvența undelor elastice. În urma tratamentelor termice, mecanice, electrice sau magnetice la care poate fi supus un eşantion, absorbția în acesta variază. Se presupune că în materialul inițial acționează aceleaşi mecanisme de disipare. Pentru a elimina efectele difracției undelor elastice în cazul în care traductorul (placa de cuarț) are dimensiuni mici, se foloseşte metoda comparativă în care un eşantion considerat etalon trebuie să aibă aceeaşi formă şi dimensiune cu eşantionul supus diferitelor tratamente. Presupunem că absorbția variază exponențial în funcție de distanța de pătrundere a undei în material. Dacă p_0 este presiunea sonoră la intrarea undei în eşantion atunci la distanța x această presiune ajunge la valoarea p_1, adică

$$p_1=p_0\exp(-\alpha_1 x) \qquad (1)$$

La aceeaşi distanță x în eşantionul supus unor tratamente presiunea p_2 sonoră este egală cu

$$p_2=p_0\exp\left[-(\alpha_1+\alpha_2)x\right] \qquad (2)$$

Coeficientul α_1 însumează toate tipurile de absorbție care au loc în material precum şi pierderile de difracție ca şi pierderile care au loc la transformarea energiei elastice în energie electrică. Coeficientul α_2 reprezintă pierderile care apar în eşantionul supus tratamentului respectiv. Din ultimele expresii rezultă

$$\alpha_2=\frac{1}{x}\ln\frac{p_1}{p_2} \qquad (3)$$

Presupunem că pe ecranul osciloscopului catodic se măsoară timpul t după care amplitudinea semnalului în eşantionul supus tratamentului a atins valoarea p_2 în mm (5-10 mm). Dacă în instalație este prevăzut un atenuator

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

etalonat în dB, atunci folosind proba etalon, cu ajutorul atenuatorului putem să micşorăm p_1 la o valoare corespunzătoare aceluiaşi timp t din prima măsurătoare. Având în vedere cele de mai sus pentru eşantionul studiat găsim

$$\alpha_2 = \frac{A}{8{,}686 \cdot v \cdot t}\left[\frac{\mathrm{N_p}}{\mathrm{cm}}\right]; 1\frac{\mathrm{N_p}}{\mathrm{cm}} = 8{,}686\frac{\mathrm{dB}}{\mathrm{cm}} \qquad (4)$$

unde $x = vt$ şi $A = \ln p_1/p_2$. Numărul 8,686 a apărut datorită măsurării lui A în dB. Viteza v poate fi măsurată pentru materialului respectiv şi din măsurătorile timpului t la aceeaşi frecvenţă se poate calcula coeficientul α_2 care caracterizează transformările ce au loc în eşantionul supus tratamentelor respective.

18. În această metodă modulele E şi G în funcţie de dimensiunile eşantionului şi de frecvenţa de rezonanţă se exprimă prin relaţiile

$$E = 1{,}6388 \cdot 10^{-8}(l/d)^4 \frac{m\nu}{l} = 2050\frac{\mathrm{kgf}}{\mathrm{mm}^2}; G = 0{,}52 \cdot 10^{-7}\frac{\nu^2 lm}{d^2} = 1268\frac{\mathrm{kgf}}{\mathrm{mm}^2}$$

unde m este masa eşantionului.

19. Din teoria pendulului de torsiune în care oscilaţiile nu depăşesc o anumită limită (frecarea internă este independentă de amplitudinea de deformaţie), rezultă pentru G

$$G = \frac{128\pi lI}{d^4}\nu^2 \qquad (1)$$

Din ultima expresie se găseşte următoarea valoare pentru I

$$I = \frac{Gd^4}{128\pi l\nu^2} = 1{,}7 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{kg \cdot m^2} \qquad (2)$$

20. Dacă eşantionul este fixat în nodul undei staţionare, la mijlocul barei, rezultă

$$l = n\frac{\lambda}{2} = n\frac{v}{2\nu} \qquad (1)$$

unde n este numărul armonicii folosite. În acest caz $n = 1$ şi deci găsim

$$l = \frac{v}{2\nu_0} = \frac{5 \cdot 10 \cdot 10^5}{2 \cdot 3 \cdot 10^4} = 8{,}5\mathrm{cm} \qquad (2)$$

Având în vedere expresia vitezei undelor longitudinale în bare, adică

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \qquad (3)$$

şi ţinând seama de (1) se obţine

$$E = \rho \cdot v^2 = 4\rho \cdot l^2 \cdot \nu_0^2 = 7{,}05 \cdot 10^{10}\,\mathrm{N/cm^2}$$

21. După cum se ştie, orice substanţă indiferent de starea ei de agregare, are proprietatea de a absorbi atât energie electromagnetică cât şi energie elastică.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Diferitele mecanisme prin care are loc transformarea energiei elastice în energie termică sunt caracterizate de o mărime adimensională care poartă denumirea de frecare internă şi se notează cu Q^{-1} sau $1/Q$. Prin Q s-a notat factorul mecanic de calitate al sistemului. Frecarea internă este proprietatea generală a corpurilor de a transforma în căldură o parte a energiei mecanice primită de ele în procesele deformării. Frecarea internă se defineşte ca raportul între energia de oscilaţie maximă totală a eşantionului W şi energia disipată ΔW într-o perioadă t în tot volumul eşantionului, adică

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W} \qquad (1)$$

În metoda oscilaţiilor forţate sau metoda rezonanţei, frecarea internă este egală cu

$$Q^{-1} = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} = \frac{10^2}{310^4} = 3{,}4 \cdot 10^{-3} \qquad (2)$$

22. Decrementul logaritmic Δ al oscilaţiilor libere amortizate ale barei se defineşte ca logaritmul natural al raportului amplitudinilor sau ca logaritmul natural al amplitudinilor A_m/A_n la produsul $\nu \cdot t$ adică

$$\Delta = \frac{\ln \frac{A_m}{A_n}}{\nu \cdot t} \qquad (1)$$

unde t este timpul în decursul căruia amplitudinea semnalului pe ecranul osciloscopului scade de la valoarea A_m la valoarea A_n, iar ν este frecvenţa de rezonanţă a oscilaţiilor libere amortizate ale barei sau firului de torsiune.

Mărimea $\nu \cdot t = n$ reprezintă numărul oscilaţiilor după care amplitudinea A_m a atins valoarea A_n. Pentru calcul este comod să se ia $A_m / A_n = e$ (e – baza logaritmilor naturali). Pentru două oscilaţii succesive $t = T$ (T - perioada oscilaţiilor libere). Prin înlocuirea valorilor în (1) vom obţine

$$\Delta = \frac{185}{2{,}5 \cdot 10^3 \cdot 3} = 2{,}1 \cdot 10^{-5} \qquad (2)$$

Frecarea internă va fi egală cu

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{\pi} = 6{,}8 \cdot 10^{-6} \qquad (3)$$

Ultima relaţie este valabilă deoarece $Q^{-1} \blacksquare 0{,}1$.

Întrucât se foloseşte metoda impulsului ecou multiplu sau metoda impulsului multiplu reflectat, coeficientul de absorbţie este egal cu

$$\alpha = \frac{\ln \frac{A_m}{A_n}}{2(n-m)l} = \frac{\ln 5}{2(18-1)l} = 7{,}9 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\mathrm{N_p}}{\mathrm{cm}}\right]$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Frecarea internă se exprimă prin relația

$$Q^{-1} = \alpha \frac{\lambda}{\pi} = \alpha \frac{\nu}{\nu\pi} = 4 \cdot 10^{-4}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL VII

PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE CORPURILOR SOLIDE

1. După cum se știe valoarea medie a unei mărimi se definește ca

$$\overline{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \cdot \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right)} \tag{1}$$

Din (1) se vede că numitorul poate fi scris ca diferențiala numărătorului adică

$$\overline{E} = k \cdot T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln\left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{k \cdot T}\right)\right]. \tag{2}$$

Argumentul funcției logaritmice reprezintă suma progresiei geometrice descrescătoare de forma

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{nh\nu}{kT}\right) = \frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \tag{3}$$

După înlocuirea lui (3) în (2) și diferențiere se obține

$$\overline{E} = kT^2 \frac{\frac{h\nu}{kT^2} \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} \tag{4}$$

2. La temperaturi înalte $h\nu \ll kT$ și termenul $\exp(h\nu/kT)$ poate fi dezvoltat în serie în funcție de exponentul $h\nu/kT$. Limitându-ne la primii doi termeni găsim

$$\overline{E} = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} \cong \frac{h\nu}{1+\frac{h\nu}{kT}-1} \cong kT \tag{1}$$

3. În statistica clasică valoarea medie a unei mărimi oarecare x se definește ca raportul

$$\overline{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x \exp\left(-\frac{E(p,q)}{kT}\right) dpdq}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dpdq} \tag{1}$$

unde

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dpdq = z \tag{2}$$

se numește integrală de stare.

Deoarece integrarea funcției din (2) se face numai după coordonata q și impulsul p, atunci sub semnul integralei se poate face diferențierea în raport cu temperatura la fel ca după un parametru, adică

$$\frac{d}{dT}\ln z = \frac{1}{z}\cdot\frac{d}{dT}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{E(p,q)}{kT}\right)dpdq = \frac{1}{z}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{E}{kT^2}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dpdq \tag{3}$$

sau

$$\frac{d}{dt}\ln z = \frac{1}{kT^2}\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dpdq}{\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)dpdq} \tag{4}$$

adică

$$\overline{E} = kT^2\frac{d\ln z}{dT} \tag{5}$$

4. Din ecuația Gibbs-Helmholtz se poate găsi energia internă

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -kT\ln z + kT\ln z + kT\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V T = kT^2\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

unde F este energia Helmoltz. Cunoscând U se poate calcula C_v scriind

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = kT\left[2\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial^2 \ln z}{\partial T^2}\right)_V\right] \tag{2}$$

5. Fără a considera energia de zero, energia sistemului de oscilatori este dată de

$$E_N = \sum_{i=1}^{3N} n_i \cdot h \cdot \nu_i , \tag{1}$$

unde ν_i este frecvența proprie a oscilațiilor oscilatorului, i =1, 2, ... , 3N; n_i = 1, 2, 3,... Funcția z se definește ca

$$z = \exp\left(-\frac{E_N}{kT}\right) = \prod_{i=1}^{3N}\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\frac{nh\nu_{i1}}{kT}\right) = \prod_{i=1}^{3N}\frac{1}{1-\exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)} \tag{2}$$

Energia liberă F este dată de

$$F = -kT\ln n = kT\sum_{i=1}^{3N}\ln\left[1-\exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right] \tag{3}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Având în vedere că frecvența este aceeași pentru toate oscilațiile oscilatorilor, avem

$$F = 3NkT \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] \tag{4}$$

6. Energia oscilatorului armonic se determină cu ajutorul expresiei

$$E_n = n\hbar\omega; \hbar = \frac{h}{2\pi};$$

Se vede că am neglijat energia oscilațiilor de zero, deoarece considerarea lor ar complica rezolvarea problemei.

Probabilitatea populării nivelului dat este egală cu

$$< n >= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\exp(-E_n/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/kT)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\exp(-n\hbar\omega/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-n\hbar\omega/kT)} = \tag{2}$$

$$\frac{\exp(-\hbar\omega/kT)[1-\exp(-\hbar\omega/kT)]^{-2}}{[1-\exp(-\hbar\omega/kT)]^{-1}} = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT)-1}$$

Fiecare moleculă are trei moduri de oscilații, prin urmare

$$\langle E \rangle = 3N\hbar\omega \exp(-\hbar\omega/kT) \cdot \tag{3}$$

La temperaturi înalte:

$$E = 3NkT = 3nRT \tag{4}$$

unde n este numărul de moli, iar R constanta gazelor perfecte.

La temperaturi joase găsim

$$E = 3N\hbar\omega \exp(-\hbar\omega/kT) \tag{5}$$

Astfel, la temperaturi înalte

$$C = \frac{1}{n} \cdot \frac{\partial E}{\partial T} = 3R \approx 6\text{cal/(mol} \cdot \text{grad)},$$

iar la temperaturi joase

$$C = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \exp(-\hbar\omega/kT).$$

Expresia pentru capacitatea calorică specifică la temperaturi înalte concordă cu legea empirică a lui Dulong-Petit; la temperaturi joase $C \to 0$ în acord cu experimentele. Totuși dependența lui C de temperatură la temperaturi mici prezisă de expresia dedusă aici, nu concordă cu experiența. Un calcul mai complicat (modelul Debye) dă rezultate mai bune, care concordă cu experiența.

7. În teoria lui Einstein a căldurilor specifice corpul solid este considerat ca un ansamblu de N atomi independenți unul față de celălalt care oscilează cu

aceeași frecvență ν. Contribuția importantă la căldura specifică a metalului este adusă de ionii scheletului ionic al metalului.

Întrucât energia de zero $\frac{3Nh\nu}{2}$ nu depinde de temperatură și deci nu contribuie la căldura specifică, aceasta poate fi neglijată. Din numărul total al oscilațiilor fine egal cu $3N$ rezultă că energia care revine unui atom-gram este egală cu

$$E = 3N\frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} \qquad (1)$$

Deoarece $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v$, din (1) se obține

$$C_v = \frac{3N}{kT^2}\frac{h^2\nu^2\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1\right]^2} \qquad (2)$$

Mărimea $\frac{h\nu}{kT} = \theta$ se numește temperatură caracteristică Einstein și deci

$$C_v = 3R\frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\exp\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta}{T}\right)-1\right]^2}. \qquad (3)$$

unde $R = N/k$ este constanta gazelor perfecte, iar N - numărul lui Avogadro.

8. Capacitatea calorică C a corpului solid se obține diferențiind energia internă U în raport cu temperatura T. Dacă se raportează la 1 kmol, atunci din legea clasică a distribuției se obține:

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dt}\left(i\frac{RT}{2}\right) = i\frac{R}{2} = 5.958\text{kcal/(kmol}\cdot\text{K)} \qquad (1)$$

unde $i = 6$ este numărul gradelor de libertate, trei grade de libertate care determină energia potențială și trei grade de libertate care determină energia cinetică. Ultima expresie reprezintă legea Dulong-Petit pentru capacitatea calorică atomică.

Căldura specifică va fi egală cu

$$c = \frac{C}{A}: c_{Fe} = 0.107: c_{Al} = 0.221: c_{Ba} = 0.661\text{kcal/(kg}\cdot\text{K)} \qquad (2)$$

Valorile experimentale sunt

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$c_{Fe} = 0.108 : c_{Al} = 0.214 : c_{Be} = 0.244 \text{kcal/(kg} \cdot \text{K)} \quad (3)$$

Se vede că diferența mare apare numai pentru elementele ușoare (Be). Valorile experimentale se obțin în intervalul 0-100 °C, dar cu scăderea temperaturii c se micșorează deoarece se produce înghețarea gradelor de libertate.

9. Pentru explicarea căldurilor specifice ale corpurilor solide, Debye a presupus că frecvențele oscilațiilor termice ale cristalelor reale sunt distribuite ca și frecvențele mediului continuu izotrop elastic. În acest caz funcția de distribuție a frecvențelor $g(\nu)$ poate fi găsită calculând numărul undelor sonore cu frecvențe diferite, care pot să existe într-un interval de frecvențe. Această aproximație este îndeplinită la frecvențele mici și temperaturile joase (sub temperatura camerei) unde participă simultan mulți atomi și caracterul discret al mediului poate fi neglijat. Această teorie este însă valabilă și pentru temperaturi ridicate deoarece capacitatea calorică nu este sensibilă la variațiile lui $g(\nu)$. La temperaturi suficient de mari, această funcție încetează de a mai depinde de proprietățile oscilațiilor. Chiar și pentru temperaturile intermediare, abaterile de la teoria lui Debye pentru căldurile specifice sunt mici. În teoria lui Debye se consideră că atomii rețelei cristaline sunt cuplați și nu independenți ca în teoria căldurilor specifice a lui Einstein. Pentru a găsi expresia funcției $g(\nu)$ vom reprezenta corpul solid sub forma unui cub cu muchia a și vom introduce un sistem de coordonate astfel ca coordonatele oricărui punct al corpului să se găsească în domeniul

$$0 \leq x \leq a;\ 0 \leq y \leq a;\ 0 \leq z \leq a,$$

adică un colț al cubului se găsește în originea sistemului de coordonate și cubul în întregime se găsește în octantul pozitiv al sistemului de coordonate. Deoarece pentru corpul solid se ia ca model un mediu elastic și continuu, rezultă că în acesta se propagă unde de orice frecvență. În găsirea funcției $g(\nu)$ ne interesează numai undele staționare deoarece restul de unde se anulează. Se vede astfel că sunt posibile numai unde cu λ determinate de dimensiunile eșantionului. Fie λ_n lungimea de undă a undei staționare care se propagă în direcția versorului $\vec{n}$, iar γ_1, γ_2, γ_3 cosinușii directori a lui $\vec{n}$ în raport cu axele de coordonate. Dacă $\vec{n}$ coincide cu axa x, atunci $\lambda_n/2$ trebuie să fie egală cu un număr întreg n de lungimi a adică

$$a\gamma_1 = n_1 \frac{\lambda_n}{2} \quad (1)$$

unde n_1 reprezintă un număr întreg cuprins între 1 și a. Analog vom găsi pentru proiecțiile vectorului $\frac{\vec{n}}{\lambda_n}$ pe axele x și y expresiile

$$a\gamma_2 = n_2 \frac{\lambda_m}{2}, \; a\gamma_3 = n_3 \frac{\lambda_m}{2} \tag{2}$$

Vom construi un spațiu tridimensional al numerelor întregi m_1, m_2, m_3 și vom determina pe m din egalitatea

$$m^2 = m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 \tag{3}$$

Vom considera un strat sferic de grosime dm care să fie mult mai mic ca raza sferei m. Volumul unui astfel de strat este egal cu $4\pi m dm$. Deoarece am luat cubul în octantul pozitiv rezultă că trebuie să ne referim numai la stratul de volum

$$\frac{4\pi m^2 dm}{8} = \frac{1}{2}\pi m^2 dm \tag{4}$$

Numărul lungimilor de undă cuprinse în intervalul $d\lambda$ corespunzător lui dm este egal cu

$$\frac{1}{2}\pi m^2 dm \tag{5}$$

Din teoria oscilațiilor elastice, fiecărei lungime de undă îi corespund trei tipuri de unde, din care una este longitudinală, iar două transversale. Rezultă astfel că numărul oscilațiilor în intervalul dat al frecvențelor se poate scrie sub forma

$$g(\nu)d\nu = g_l(\nu)d\nu + g_t(\nu)d\nu, \tag{6}$$

unde $g_l(\nu)$ și $g_t(\nu)$ sunt funcțiile de distribuție ale frecvențelor pentru undele longitudinale, respectiv transversale. Deoarece fiecărei lungimi de undă îi corespunde numai o oscilație longitudinală, vom avea

$$g_l(\nu)d\nu = \frac{1}{2}\pi m^2 dm \tag{7}$$

Să găsim legătura dintre ν și m. Pentru aceasta vom ridica la pătrat expresiile (1), (2) și (3) și le vom suma, de unde vom obține

$$\frac{4}{\lambda_m^2}(\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2) = \frac{1}{a^2}(m_1^2 + m_2^2 + m_3^2) \tag{8}$$

Având în vedere că în acest caz $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$, ultima expresie devine

$$\frac{4}{\lambda^2} = \frac{m^2}{a^2} \tag{9}$$

Deoarece $\lambda = v/\nu$, unde v este viteza de fază a undelor care se propagă în cristal, din (9) se găsește

$$m^2 = \frac{4a^2}{v_l^2}\nu^2; m = \frac{2a}{v_l}\nu; dm = \frac{2a}{v_l}d\nu; v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \tag{10}$$

BUJAK CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde E şi ρ sunt modulul lui Young, respectiv densitatea pentru materialul considerat, iar v_l este viteza undelor longitudinale într-o bară. Introducând pe m^2 şi pe dm în (7) se obţine

$$g_l(\nu) = \frac{4\pi a^3}{v_l^3}; a^3 = V, \tag{11}$$

unde V este volumul probei. Analog se calculează şi $g_t(\nu)$, adică

$$g_t(\nu) = 2\frac{4\pi a^3}{v_t^3} \tag{12}$$

Viteza v dată de expresia

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \tag{13}$$

se numeşte viteză medie de propagare a undelor elastice. Dacă cele două funcţii date de (11) şi (12) se înlocuiesc în (6) se obţine:

$$g(\nu) = 4\pi v\left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right] \tag{14}$$

Numărul frecvenţelor sau oscilaţiilor date de cei N atomi identici este egal cu $3N$, deci

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N \tag{15}$$

Cea mai mică frecvenţă este zero şi cea mai mare frecvenţă este egală cu $\nu_D = \nu_{max}$. Din ultima expresie, prin înlocuirea lui $g(\nu)$ găsim

$$\nu_D = \left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}\left[\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right]^{-\frac{1}{3}} \tag{16}$$

Temperatura Debye $\theta_D = \frac{h\nu_D}{k}$ este cuprinsă în intervalul 50 - 500 K. Dacă se consideră că $v_l = v_t = 10^5$ cm/s şi $N/V = 10^{23}$ atomi/cm^3 rezultă $\nu_D = 10^{12}$ - 10^{13} Hz; h şi k sunt constantele lui Planck şi respectiv Boltzmann.

10. Corpul solid alcătuit din N unităţi structurale poate fi considerat ca un sistem de oscilatori legaţi. Fiecare atom al cristalului poate să participe la oscilaţii după trei direcţii reciproce perpendiculare. De aceea numărul total posibil al oscilatorilor în corpul solid este egal cu $3N$. Debye (1912) consideră numărul total de unde pe 1 kmol a corpului solid egal cu $3N_0$ (N_0 – numărul lui Avogadro). Debye a presupus că în corpul solid se excită toate undele permise de condiţiile limită până la o frecvenţă limită ν_{max}. Din problema precedentă rezultă pentru numărul total de unde staţionare

$$4\pi V_m\left(\frac{1}{v_l^3}+\frac{2}{v_t^3}\right)\int_0^{\nu_{max}}\nu^2 d\nu = 3N_0 \tag{1}$$

unde V_m este volumul molar. Din (1) găsim

$$\nu_{max}=\sqrt{\frac{9N}{4\pi(2/v_t^3+1/v_l^3)}};\rho=\frac{M}{V_m}=\frac{m}{V};\nu_{max}=\nu_m \tag{2}$$

$M = N_0 m_0$; $m = Nm_0$, unde m_0 este masa unei molecule. M - masa unui mol iar ρ - densitatea.

Considerând corpul solid cristalin ca un ansamblu de oscilatori vom găsi suma statistică şi funcţia lui termodinamică. Pentru a determina capacitatea calorică se porneşte de la formula

$$\varepsilon_{osc}=\frac{h\nu}{2}+\frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT)-1}. \tag{3}$$

Energia internă a corpului solid este dată de

$$U=\int_0^{\nu_{max}} g(\nu)\varepsilon_{osc}\,d\nu=\frac{9N_0h}{\nu_{max}^3}\int_0^{\nu_m}\left(\frac{\nu^3}{2}+\frac{\nu^3}{\exp(h\nu\ kT)-1}\right)d\nu \tag{4}$$

unde $g(\nu)d\nu$ este dat de relaţia (14) (vezi problema 9). Cu notaţiile

$$x = h\nu/kT,\ x_m = h\nu_m/kT \tag{5}$$

din (4) şi (5) obţinem

$$U=\frac{9N_0h\nu_m}{8}+\frac{9RT}{x_m^3}\int_0^{x_m}\frac{x^3dx}{e^x-1}. \tag{6}$$

Din (6) se vede că energia oscilaţiilor de zero este legată de frecvenţa limită prin relaţia

$$U_0=\frac{9}{8}N_0h\nu_m. \tag{7}$$

Mărimea

$$\theta_D=\frac{h\nu_m}{k}=\frac{8}{9}\frac{U_0}{R} \tag{8}$$

se numeşte temperatură caracteristică Debye. Pentru calculul capacităţii calorice la temperaturi înalte şi deci la valori x mici se dezvoltă în serie expresia de sub integrala (6)

$$\frac{x^3}{e^x-1}=\frac{x^2}{1+\frac{x}{2}+\frac{x^2}{6}+...}=x^2\left(1-\frac{x}{2}+...\right) \tag{9}$$

Din (6) şi (9) obţinem

BCU "Ion Creangă" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$U = 3RT + \frac{3}{20} R \frac{\theta_D^2}{T} + \ldots \tag{10}$$

și capacitatea molară C va fi egală cu

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R\left(1 - \frac{1}{20}\frac{\theta_D^2}{T^2}\right). \tag{11}$$

Se vede că pentru $T > \theta_D$ se obține legea lui Dulong-Petit. Pentru cazul opus, la temperaturi joase și valori x mari vom obține

$$\int_0^{x_{max}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \int_{x_m}^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \tag{12}$$

Prima integrală din (12) este egală cu $\pi^4/15$, iar a doua

$$\int_{x_m}^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} \frac{(\xi + x_m)^3}{e^{\xi + x_m} - 1} d\xi = e^{-x_m} \int_0^{\infty} (\xi + x_m)^3 e^{-\xi} (1 + \ldots) d\xi = \tag{13}$$

$$= e^{-x_m} (6 + 6x_m + 3x_m^2 + x_m^3 + \ldots)$$

Pentru valori mari ale lui $x_m = \theta_D/T$ ne putem limita la primul termen din ultima relație și deci

$$U = \frac{9}{8} R\theta_D + \frac{3\pi^4}{5} \frac{RT^4}{\theta_D^3}; \tag{14}$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$$

Pentru plumb: $C_{Pb} = 0.991 \cdot 3R$, iar $c_{Pb} = 0.1029$ kcal/(kg·K)

Pentru aluminiu: $C_{Al} = 0.456$, $c_{Al} = 0.0336$ kcal/(kg·K)

11. Capacitatea calorică C_V a unui mol din corpul solid dedusă din teoria Debye este egală cu

$$C_V = R\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \tag{1}$$

unde $x = \theta_D/T$. La temperaturi înalte

$$e^x \approx 1 + x \tag{2}$$

și expresia (1) devine

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \left(\int_0^{\theta/T} x^2 dx + \int_0^{\theta/T} x^3 dx\right) = 3R\left(1 + \frac{3}{4}\frac{\theta}{T}\right) - 3R\frac{\theta}{T} \tag{3}$$

Dulong și Petit au arătat că

$$C_V = c_V A \tag{4}$$

unde c_V - căldura specifică la volum constant și A masa atomică.

12. C_V din teoria lui Debye se determină cu ajutorul expresiei

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$C_V = 3R \cdot 12\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \left[\int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3\dfrac{\theta}{T}}{e^{\theta/T} - 1}\right] \tag{1}$$

La temperaturi joase când $\theta \gg T$, limita superioară a integralei poate fi înlocuită cu ∞. În acest caz

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \tag{2}$$

Cu acestea (1) devine

$$C_V = 3R \cdot 12\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \left[\frac{\pi^4}{15} - \frac{3\left(\dfrac{\theta}{T}\right)}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1}\right]. \tag{3}$$

La temperaturi joase, termenul doi din (3) poate fi neglijat şi în final obţinem

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5\theta^3} T^3 = \beta \cdot T^3 \tag{4}$$

13. La temperaturi joase

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 233{,}3R\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \tag{1}$$

Din (1) se găseşte

$$\theta = T \cdot \sqrt[3]{\frac{233{,}3R}{C_V}} \approx 213\text{K} \tag{2}$$

14. În aproximaţia Einstein

$$\theta = \frac{h\nu_0}{k}, \tag{1}$$

unde ν_0 este frecvenţa proprie a oscilaţiilor atomilor. Pe de altă parte

$$\nu_0 = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \tag{2}$$

şi atunci

$$\theta = \frac{h}{2\pi k}\sqrt{\frac{\gamma}{m}} \tag{3}$$

Rezultă pentru γ expresia

$$\gamma = \frac{4\pi^2 m k^2 \theta^2}{h^2} \approx 162\ \text{kg/s}^2 \tag{4}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

15. Viteza sunetului în diamant poate fi determinată cu o anumită aproximație din expresia

$$\theta = \frac{h\nu_{max}}{k} \tag{1}$$

Mărimea ν_{max} se poate calcula având în vedere că $\frac{\lambda_{min}}{2} = a$ și deci

$$\theta = \frac{h\nu_{max}}{k} = \frac{h\nu}{2ak} \tag{2}$$

Din (2) se găsește pentru v

$$v = \frac{2k\theta a}{h} \approx 11{,}4 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$$

16. Temperatura caracteristică a cuprului după formula lui Lindemann este dată de expresia

$$\theta_D = 137\sqrt{\frac{T_t}{AV^{2/3}}} \approx 329K; \rho = \frac{M}{V} \tag{1}$$

Aici ρ este densitatea, A - masa atomică, V - volumul atomic. Se vede că valoarea găsită este mai mare decât cea găsită din C_V, $\theta = 315$ K.

17. Expresia entropiei unui kilomol se găsește din formula aproximativă

$$S = 4R - 3R\ln\frac{\theta}{T} + \frac{3R}{4}\frac{\theta}{T} \approx 67{,}89 \cdot 10^3 \text{ J/kmol}.$$

18. Capacitatea calorică C_V a corpului solid se determină din spectrul vizibil. În spectrul Debye al oscilațiilor pure, al oscilațiilor normale care revin intervalul de frecvențe ν și $\nu + d\nu$ este

$$dN(\nu) \approx \nu^2 d\nu.$$

S-a arătat că pentru structurile sub formă de strat $dN(\nu) \sim \nu^2 d\nu$, iar pentru structurile sub formă de fir $dN(\nu) \sim d\nu$. Înlocuind aceste expresii în formula Debye pentru C_V vom obține pentru rețelele sub formă de strat $C_V \sim T^2$ și pentru rețelele sub formă de fire $C_V \sim T$.

19. Energia legată de oscilațiile rețelei se determină din expresia

$$U = \int \frac{\hbar\omega g(\omega)d\omega}{\exp(\hbar\omega / kT) - 1} \tag{1}$$

unde $g(\omega)$ este densitatea stărilor pentru fononi.

La temperaturi joase, dependența de frecvență a lui $g(\omega)$ determină dependența de temperatură a energiei.

Pentru rețeaua tridimensională

$$g(\omega)d\omega = \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi)^3 v^3} \tag{2}$$

BCU "ASTRONOMY UNIVERSITY LIBRARY"

unde v este viteza sunetului. Astfel $g(\omega) \sim \omega^2$, de unde reiese că energia depinde de temperatură ca T^4 și capacitatea calorică specifică ca T^3.
Totuși, dacă corpul solid este alcătuit din cristale bidimensionale (exemplul grafitului), atunci $g(\omega) \sim \omega$, de unde rezultă dependența de pătratul temperaturii a lui C. Această dependență de temperatură a lui C arată că atomii de carbon în această fază formează cristalul bidimensional.

20. În prima aproximație, numărul oscilațiilor în intervalul de frecvențe ν și $\nu + d\nu$ este egal cu

$$dn = \frac{2l}{v} d\nu \tag{1}$$

unde l este lungimea lanțului si v viteza de propagare a undelor. Energia lanțului liniar va fi egală cu

$$E = \int_0^{\nu_{max}} h\nu dn = \frac{2hl}{v} \int_0^{\nu_{max}} \frac{h d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kt}\right) - 1} \tag{2}$$

unde ν_{max} se determină din condiția

$$\frac{2l}{v} \int_0^{\nu_{max}} d\nu = N. \tag{3}$$

Dacă lanțul este infinit de lung, se poate lua limita superioară a integralei infinit (∞). În acest caz

$$E = \frac{2l}{v} \int_0^{\infty} \frac{h\nu d\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \tag{4}$$

Notăm $h\nu/kT = x$. Atunci $hd\nu = kTdx$ și (4) devine

$$E = \frac{2l}{v} \frac{(kT)^2}{h} \int_0^{\infty} \frac{xdx}{e^x - 1} \tag{5}$$

Având în vedere definiția capacității calorice la volum constant

$$C_l = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{4lk^2T}{vh} \int_0^{\infty} \frac{xdx}{e^x - 1} = \beta T \tag{6}$$

21. După cum se știe

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p ; \chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T ; \gamma = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

Vom efectua diferențiala totală a funcției $p = p(T, V)$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T dV \tag{2}$$

La procesele izobare $dp = 0$ și din (2) obținem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{3}$$

sau

$$\frac{\alpha}{\chi} = \gamma\, p \tag{4}$$

22. Se știe că

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{1}$$

Pentru a găsi diferența $C_p - C_V$ vom folosi proprietatea iacobianului, adică

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \tag{2}$$

În acest caz obținem

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} = T\frac{\dfrac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}}{\dfrac{\partial(T,V)}{\partial(T,p)}} = T\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T - \left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T} =$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial p}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \tag{3}$$

Având în vedere că

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{4}$$

din (3) și (1) găsim

$$C_p - C_V = -T\frac{\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \tag{5}$$

Întrucât

BCU IAȘI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

$$\left(\frac{\partial l'}{\partial T}\right)_p = \alpha l' \quad \text{şi} \quad \left(\frac{\partial l'}{\partial p}\right)_T = -\chi l' . \tag{6}$$

Având în vedere (5) şi (1) se obţine

$$C'_p = C'_l = \frac{\alpha^2}{\chi} lT \tag{7}$$

23. Volumul specific al bismutului

$$v = \frac{A}{\rho} = \frac{209}{2,9} \approx 21,32 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3/\text{kmol} \tag{1}$$

Aşadar

$$C'_p = C'_l = \frac{\alpha^2 lT}{\chi} = 344,56\ \text{J/(kmol} \cdot \text{K)} \tag{2}$$

24. Energia totală a electronilor pe 1 cm^3 a metalului este dată de

$$\overline{E} = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2} dE}{\exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right) + 1} \tag{1}$$

unde E_f este energia Fermi. Pentru calculul energiei electronilor vom folosi următoarea expresie

$$\int_0^{\infty} \frac{\psi(E) dE}{\exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right) + 1} = \int_0^{E_f} \psi(E) dE + (kT)^2 \psi'(E_f) \cdot \frac{\pi^2}{6} \tag{2}$$

Prin $\psi(E)$ am notat

$$\frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} E^{3/2} = Ef(E) \tag{3}$$

Având în vedere (3), expresia (1) devine

$$\overline{E} = \int_0^{\infty} \frac{Ef(E) dE}{\exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right) + 1} = \int_0^{E_f} Ef(E) dE + (kT)^2 \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{3}{2} f(E_{f0}) \tag{4}$$

unde E_{f0} este energia Fermi la 0 K.

Integrala $\int_0^{E_f} Ef(E) dE$ se poate scrie aproximativ sub forma

$$E_0 + (E_f - E_{f0}) E_{f0} f(E_{f0}) \tag{5}$$

unde E_0 este energia gazului electronic la 0 K. Atunci

$$\overline{E} = E_0 + (E - E_{f0}) E_{f0} f(E_f) + (kT)^2 \frac{\pi^2}{4} f(E_{f0}) \tag{6}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece

$$E_F - E_{F0} = -\frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{E_F}, \tag{7}$$

expresia (6) devine

$$\overline{E} = E_{F0} - \frac{\pi^2}{12}\frac{(kT)^2}{E_{F0}}E_{F0}f(E_{F0}) + kT\frac{\pi^2}{4}f(E_{F0}) = E_0 + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 f(E_{F0}) \tag{8}$$

Având în vedere că

$$f(E_{F0}) = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\cdot E_{F0}^{3/2} = CE_{F0}^2 \tag{9}$$

şi $n = C\int_0^{E_{F0}} E^{1/2}dE = \frac{2}{3}CE_{F0}^2$

rezultă

$$f(E_{F0}) = \frac{3}{2}\frac{n}{E_{F0}} \tag{10}$$

Introducând (10) în (8) se obţine

$$\overline{E} = E_0 + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\frac{3}{2}\frac{n}{E_F} = E_0 + \frac{\pi^2}{4}(kT)^2\frac{n}{E_{F0}} \tag{11}$$

Rezultă pentru C_V

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2 k^2 n}{2E_{F0}}T = \gamma T \tag{12}$$

unde am notat cu E_{F0} valoarea nivelului Fermi la 0 K.
Concentraţia n este dată de

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{A}\rho, \tag{13}$$

unde N este numărul lui Avogadro iar A este masa atomică. Rezultă astfel

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2}\frac{k^2}{E_{F0}}\frac{N}{A}\rho \tag{14}$$

După înlocuirea valorilor numerice ale lui γ şi T se găseşte $C_V = 7\cdot10^3$ J/kg

25. Din teoria statistică a lui Fermi-Dirac, rezultă pentru energia liberă F

$$F = \frac{3h^2}{10}\left(\frac{3N}{4\pi gV}\right)^{2/3}\frac{N}{\mu}\left[1 - \frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi gV}{3N}\right)^{4/3}\right]\frac{\mu^2k^2T^2}{h^4} \tag{1}$$

unde N este numărul mediu de umplere sau ocupare a nivelelor cuantice. $g = 2s + 1$ numărul proiecţiilor spinului pe direcţia câmpului exterior, $s = 1/2$ numărul de spin, V - volumul, μ - masa microparticulei. De aici se găseşte

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{h^2}{5}\left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{2/3}\frac{N}{V\mu}\left[1+\frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g V}{3N}\right)^{4/3}\right]\frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4} \qquad (2)$$

Pentru energia internă a gazului electronic se obține

$$U = \frac{3h^2}{10}\left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{2/3}\frac{N}{\mu}\left[1+\frac{5\pi^2}{3}\left(\frac{4\pi g V}{3N}\right)^{4/3}\right]\frac{\mu^2 k^2 T^2}{h^4} \qquad (3)$$

În aproximația nerelativistă pentru electroni

$$p = \frac{2U}{3V} \qquad (4)$$

Din (3) la $T = 0$ rezultă

$$U_0 = \frac{3h^2}{10}\left(\frac{3N}{4\pi g V}\right)^{2/3}\frac{N}{\mu}. \qquad (5)$$

De obicei, pentru metale c_V se consideră pentru $m = 1$ kg material. Pentru contribuția electronică

$$c_V = \frac{1}{V\rho}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2 k^2 \mu}{h^2}\frac{N}{\rho V}\left(\frac{4\pi g V}{3N}\right)^{2/3} T \qquad (6)$$

Conform teoriei lui Nernst c_V este nul la $T = 0$ K. Deoarece la $T = 0$ K,

$U_0 = 5{,}63\cdot 10^6$ J și $p_0 = (2/3)U_0 = 3{,}83\cdot 10^5$ atm, $\Delta U = U - U_0 = 316$ J. (7)

La $T = 300$ K, $p - p_0 = \Delta p = 21{,}3$ atm. Deoarece la $T = 0$, U_0 și p_0 sunt pozitivi și potențialul chimic μ_{e0} este diferit de zero.

$$\mu_{e0} = \frac{U_0 + p_0 V}{N} \qquad (8)$$

La temperatura $T = 300$ K găsim

$$c_V = 5{,}7\cdot 10^{-4}\ \text{kcal/(kg·K)} \qquad (9)$$

Căldura specifică a cuprului este $c_{Cu} = 0{,}093$ kcal/(kg·K) și de aici raportul

$$\frac{c_V}{c_{Cu}} = 0{,}61\%$$

26. Se știe că $C'_{Ve} = 14{,}56\cdot 10^{-4}$ la 2 K și $C''_{Ve} = \gamma T = 7{,}28\cdot 10^{-1}$ la 1000 K. Componenta capacității calorice datorită oscilațiilor rețelei se găsește din expresia

$$C'_{Vr} = 234R\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 4{,}8\cdot 10^{-4}\ \text{J/(mol·K)}$$

Ultima valoare s-a găsit pentru $T = 2$ K. La $T = 1000$ K, C''_{Vr} se calculează cu ajutorul legii Dulong-Petit

$$C''_{Vr} = 3R = 24{,}96\ \text{J/(mol·K)}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În aceste calcule se constată că la temperaturi înalte C''_{Tv} este mult mai mare decât C'''_{Tv} la aceeaşi temperatură. În schimb, la temperaturi joase C'''_{Tv} poate depăşi pe C''_{Tv}.

27. Odată cu încălzirea corpului amplitudinile oscilaţiilor termice cresc şi corpul se dilată. Pe figura VII.27.1 se vede cum variază energia potenţială pentru doi atomi vecini în funcţie de distanţa interatomică. Întrucât curba este asimetrică, distanţa medie

$$\bar{r} = \frac{r_1 + r_2}{2} \qquad (1)$$

creşte cu creşterea temperaturii, adică cu creşterea energiei de vibraţie E. Prin modificarea distanţelor de la r_1 la r_2 are loc trecerea continuă a energiei cinetice în energie potenţială şi invers. Datorită asimetriei curbei $U(r)$, r este mai mare decât r_0 şi creşte cu creşterea temperaturii T. Alungirea relativă $\frac{\Delta l}{l}$ este dată de

$$\frac{\bar{r} - r_0}{r_0} = \frac{\Delta l}{l} \qquad (2)$$

şi creşte proporţional cu creşterea lui T, adică

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T \qquad (3)$$

unde α este coeficientul dilataţiei termice şi are valori de ordinul 10^{-5} K^{-1}.

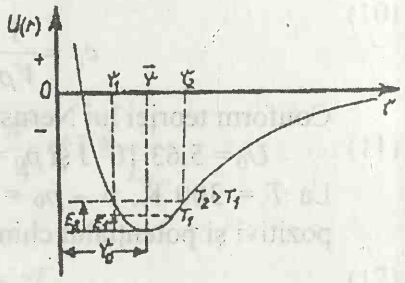


Fig. VII.27.1

28. După cum se ştie, ecuaţia de transformare a componentelor unui tensor de rang 2 este de forma

$$\alpha_{pq} = C_{pn} C_{qi} \alpha_{ni}; \alpha_{ni} = \alpha_{in} \qquad (1)$$

$$p, k, q, i, n = 1, 2, 3$$

ceea ce reprezintă în sistemul cartezian de coordonate o suprafaţă care în funcţie de semnele coeficienţilor α_{ni} poate fi de formă ovală cu trei axe sau o suprafaţă cu multe cavităţi.

Direcţia arbitrară o luăm după x'_3, iar cosinuşii directori ai acesteia c_{31}, c_{32}, c_{33}. Plăcuţa cristalină este tăiată astfel ca feţele ei mari principale să fie perpendiculare pe x'_3 şi paralele cu x'_1 şi x'_2, iar între aceste feţe apare un gradient de temperatură dt / dx'_3. Componenta fluxului de căldură de la o faţă la cealaltă este egală cu φ'_3 iar conductivitatea termică este un coeficient în ecuaţia

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\varphi_3' = \chi_{33}' \frac{dT}{dx_3'} \tag{2}$$

Deoarece feţele principale sunt suprafeţe izoterme, rezultă

$$\frac{dT}{dx_1'} = \frac{dT}{dx_2'} = 0 \tag{3}$$

Dacă tensorul α_{ni} nu ar fi simetric atunci în cazul general, căldura s-ar propaga de la punct la punct nu în linie dreaptă ci după o spirală, ceea ce nu are loc în realitate. Dacă axele suprafeţei sunt alese ca axe de coordonate (x_1, x_2, x_3) atunci ecuaţia generală pentru tensorul simetric de rangul 2 se simplifică după cum urmează

$$\alpha_{33}' = c_{31}^2 \cdot \alpha_{11} + c_{32}^2 \alpha_{22} + c_{33}^2 \cdot \alpha_{33} \tag{4}$$

Mărimile α_{ii} se numesc valori principale şi axele de coordonate x_i se numesc axele principale ale tensorului.

În prezent metoda de bază pentru determinarea coeficienţilor de dilatare termică este metoda difracţiei radiaţiilor X la unghiuri θ Bragg mari (80°-85°). Variaţia distanţelor interplanare cu variaţia temperaturii cristalului cu dt este dată de legea

$$\frac{\Delta d}{d} = -tg\theta d\theta \tag{5}$$

La unghiuri θ mari uneori este imposibil de folosit planele cristaline cu indicii $h00$, $0k0$, $00l$ pentru care s-ar determina chiar coeficienţii principali α_{11}, α_{22} respectiv α_{33}. În anumite cazuri se pot obţine mai clar reflexe de tipul $hk0$, $0kl$ şi $h0l$ corespunzătoare unghiurilor θ mari. Adesea se folosesc reflexele hkl. Vom considera în cristalul tetragonal două reflexe de la două plane de tipul $h0l$, $h_1 0 l_1$ şi $h_2 0 l_2$. Vectorii normali la aceste plane (fig. VII.28.1) se caracterizează prin vectorii reciproci b_k şi anume

$$b_1 = \frac{l}{a} \text{ şi } b_3 = \frac{l}{c} \tag{6}$$

Vectorul reciproc la planul hol este egal cu

$$\vec{B} = h\vec{b}_1 + l\vec{b}_3 \tag{7}$$

care are componentele în sistemul cartezian egale cu hb_1, 0 şi lb_3. Direcţia acestui vector coincide cu x_3'. Cosinuşii directori c_{31} şi c_{33} ai normalei la planul ($h0l$) sunt egali cu

$$c_{31} = \frac{hb_1}{\sqrt{h^2 b_1^2 + l^2 b_3^2}}; c_{33} = \frac{lb_3}{\sqrt{h^2 b_1^2 + l^2 b_3^2}} \tag{8}$$

Pe de altă parte din fig. VII.28.1 se vede că

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

$$\frac{la}{hc} = \frac{lb_3}{hb_1} = tg\varepsilon \tag{9}$$

$$c_{31} = \cos\varepsilon\,; \quad c_{33} = \sin\varepsilon$$

Având în vedere că în acest caz $c_{32} = 0$, ecuația (4) devine

$$\alpha'_{33} = c_{31}^2\alpha_{11} + c_{33}^2\alpha_{33} \tag{10}$$

Pentru două plane diferite $h_1 0 l_1$ şi $h_2 0 l_2$ găsim două valori ale lui α'_{33}, care introduse în (10) dau două ecuații din care calculăm pe α_{22} şi α_{33}. În cazul concret avem

Fig. VII.28.1

$$\lambda = 1{,}54\text{Å}, b_1 = \frac{\lambda}{a} = 0{,}1977; b_3 = \frac{\lambda}{c} = 0{,}1657 \tag{11}$$

Cosinuşii directori se găsesc din relațiile (8) şi au valorile

$$\text{Planul (802): } c_{31}^2 = 0{,}9579; c_{33}^2 = 0{,}0421$$

$$\text{Planul (109): } c_{31}^2 = 0{,}0173; c_{33}^2 = 0{,}9828 \tag{12}$$

Dacă renunțăm la factorul $10^{-6}\,\text{K}^{-1}$ şi ținem seama de valorile lui α'_{h0l} pentru cele două reflexe găsim

$$\begin{aligned} 63{,}4 &= c_{31}^2\alpha_{11} + c_{33}^2\alpha_{33} \rightarrow (802) \\ 47{,}3 &= c_{31}^2\alpha_{11} + c_{33}^2\alpha_{33} \rightarrow (109) \end{aligned} \tag{13}$$

Introducând valorile corespunzătoare în ultimele ecuații găsim pentru coeficienții principali de dilatare termică valorile

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= 64{,}1\cdot 10^{-6}\,\text{K}^{-1} \\ \alpha_{33} &= 47{,}0\cdot 10^{-6}\,\text{K}^{-1} \end{aligned} \tag{14}$$

29. Se ştie că

$$\alpha_l = \left(\frac{dV}{V}\right)\frac{1}{dT}. \tag{1}$$

Deoarece $V = l_x l_y l_z$ şi $dV = l_y l_z\, dl_x + l_x l_z\, dl_y + l_x l_y\, dl_z$, vom găsi

$$\alpha_l = \frac{dl_x}{l_x dT} + \frac{dl_y}{l_y dT} + \frac{dl_z}{l_z dT} = \alpha_x + \alpha_y + \alpha_z \tag{2}$$

De mai sus rezultă pentru cele două materiale următoarele valori ale coeficienților de dilatare termică

$$\alpha_l = 14\cdot 10^{-6}\,\text{K}^{-1}\,; \; \alpha_l = 13\cdot 10^{-6}\,\text{K}^{-1} \tag{3}$$

Pentru cristalele cu structura tetragonală sau hexagonală $\alpha_x = \alpha_y \neq \alpha_z$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

30. Pentru determinarea coeficienților de dilatare termică cristalul se pregătește sub forma unei sfere de rază r la temperatura T_1. Cu creșterea temperaturii sfera degenerează în elipsoid cu semiaxa mare de-a lungul lui x_3, iar semiaxa mică ia o poziție perpendiculară pe x_3. După cum rezultă din fig. VII.30.1, în cristal trebuie să existe direcții în care coeficienții α sunt nuli. Aceste direcții, cu $\alpha = 0$, pot fi găsite din expresia generală a coeficientului de dilatație termică a cristalului într-o direcție arbitrară, adică

$$\alpha = \alpha_{11}\gamma_1^2 + \alpha_{22}\gamma_2^2 + \alpha_{33}\gamma_3^2 + 2\alpha_{12}\gamma_1\gamma_2 + 2\alpha_{23}\gamma_2\gamma_3 + 2\alpha_{31}\gamma_3\gamma_1 \quad (1)$$

unde $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ sunt cosinușii directori. Facem $\alpha = 0$ și avem în vedere că pentru cristalele din sistemul hexagonal

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} \neq \alpha_{33} \text{ și } \alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} \quad (2)$$

Având în vedere (2), din (1) rezultă

$$\begin{aligned} &\alpha_{11}\gamma_1^2 + \alpha_{22}\gamma_2^2 + \alpha_{33}\gamma_3^2 = 0 \\ &\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1 \end{aligned} \quad (3)$$

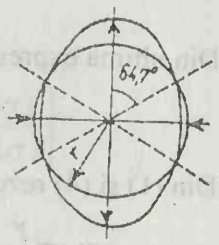


Fig. VII.30.1

Din (2) și (3) rezultă

$$\alpha_{11}(1-\gamma_3^2) + \alpha_{33}\gamma_3^2 = 0$$

$$\gamma_3^2 = -\frac{\alpha_{11}}{\alpha_{33} + \alpha_{11}} \approx 0{,}183;\ \gamma_3 = 0{,}428$$

$$\gamma_3 = \cos\varphi_3 \text{ și } \varphi_3 = 64°40'.$$

31. Cristalul trisulfat de glicerină aparține sistemului monoclinic. Pentru acest sistem coeficienții principali ai dilatației termice sunt dați de expresiile

$$\begin{aligned} &2\alpha_{11} = D + \frac{\varepsilon}{\cos 2\psi};\ 2\alpha_{33} = D - \frac{\varepsilon}{\cos 2\psi} \\ &\alpha_{22} = a_{22};\ \operatorname{tg} 2\psi = \frac{2a_{13}}{\varepsilon} \end{aligned} \quad (1)$$

unde $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ sunt coeficienții principali de dilatație și $D = a_{11} + a_{33}$; $\varepsilon = a_{11} - a_{33}$; ψ - unghiul dintre direcția coeficientului de dilatație termică și direcția [100]; $a_{11}, a_{22}, a_{33}, a_{13}$ – coeficienții de dilatare termică în direcțiile [100], [010], [001] și [101].

După înlocuire găsim

$$\alpha_{11} = -4 \cdot 45 \cdot 10^{-5};\ \alpha_{22} = -4{,}0 \cdot 10^{-5};\ \alpha_{33} = 22{,}25 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{K}^{-1}$$

Se vede că elipsoidul coeficienților principali de dilatație termică nu este de rotație.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

32. Coeficientul dilatației în volum γ este legat de coeficienții de dilatație liniară prin relația

$$\gamma = \alpha_c + 2\alpha_a \tag{1}$$

Deoarece

$$\begin{aligned} a_t &= a_0(1+\alpha_a \Delta t) \\ c_t &= c_0(1+\alpha_c \Delta t) \end{aligned} \tag{2}$$

găsim

$$\frac{c_t}{a_t} \approx \frac{c_0}{a_0}[1+(\alpha_c - \alpha_a)\Delta t] \tag{3}$$

Din ultima expresie avem

$$\alpha_c - \alpha_a = \frac{(c/a)_t - (c/a)_0}{(c/a)_0 \Delta t} \tag{4}$$

Din (1) și (4) rezultă

$$\alpha_a = \frac{\gamma}{3} - \frac{(c/a)_t - (c/a)_0}{3(c/a)_0 \Delta t}; \alpha_0 = \frac{\gamma}{3} + \frac{2}{3}\frac{(c/a)_t - (c/a)_0}{(c/a)_0 \Delta t} \tag{5}$$

33. Se știe că

$$\left(\frac{\partial \ln \nu_{\max}}{\partial T}\right)_p = -\gamma^2 \frac{V}{3R\chi} \tag{1}$$

unde $\nu_{\max}$ este frecvența oscilațiilor atomilor, γ - coeficientul de dilatare în volum al metalului, V este volumul unui kmol, și χ - coeficientul de compresibilitate. Volumul unui kmol

$$V = \frac{A}{\rho} = 6{,}6 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3/kmol} \tag{2}$$

și deci

$$\frac{\partial \ln \nu_{\max}}{\partial T} = 6{,}7 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{K^{-1}} \tag{3}$$

34. Viteza de grup se definește ca

$$v = \frac{d\omega}{dk} \tag{1}$$

Efectuând diferențierea obținem

$$v = \pm\left(\frac{4\beta}{M}\right)^{1/2} \frac{\partial}{\partial k} \sin\frac{ka}{2} = \pm\left(\frac{4\beta}{M}\right)^{1/2} \cdot \frac{a}{2}\cos\frac{ka}{2} = \sqrt{\frac{\beta a^2}{M}}\cos\frac{ka}{2} \tag{2}$$

35. Relația fundamentală de plecare în teoria Debye a căldurilor specifice are forma

FCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$v_{\max} = \left(\frac{9N}{4\pi V}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3}\right)^{-1/3} \tag{1}$$

Vitezele de propagare ale undelor elastice mai pot fi exprimate și prin relațiile

$$v_l^2 = \frac{3V}{M\chi}\frac{1-\sigma}{1+\sigma}; v_t^2 = \frac{3V}{2M}\frac{1-2\sigma}{1+\sigma} \tag{2}$$

unde V este volumul atomic, iar M este masa moleculară sau atomică. După înlocuirea celor două viteze se obține

$$v_{\max}^3 = \frac{9V^{1/2}N}{4\pi\chi^{3/2}M^{3/2}f(\sigma)}$$

unde

$$f(\sigma) = \left[\frac{1+\sigma}{3(1-\sigma)}\right]^{\frac{3}{2}} + 2\left[\frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)}\right]^{\frac{3}{2}}$$

(3)

Deoarece $\theta = \frac{hv_{\max}}{k}$, vom găsi

$$\theta = \left(\frac{9}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{h}{k^N}\right)^{1/3}\left(\frac{V}{M}\right)^{1/6}\left(\frac{1}{M}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{\chi}\right)^{1/2}\left[\frac{1}{f(\sigma)}\right]^{\frac{1}{3}} \tag{4}$$

unde $\rho = \frac{M}{V}$ este densitatea metalului. Rezultă pentru θ după înlocuirea constantelor expresia

$$\theta = 3{,}62\cdot 10^{-3}\left(\frac{V}{M}\right)^{1/6}\left(\frac{1}{M}\right)^{1/3}\left(\frac{1}{\chi}\right)^{1/2}\left[\frac{1}{f(\sigma)}\right]^{1/3} \tag{5}$$

Întrucât $f(\sigma) = 9{,}2$ rezultă $\theta = 340$ °C. Ultima valoare arată că nu există nici o diferență între cele două moduri de determinare a lui θ.

36. Cantitatea de căldură transmisă corpului ΔQ pentru încălzirea lui de la temperatura T_1 la T_2 se poate calcula din expresia

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_T\, dT\,, \tag{1}$$

unde C_T este capacitatea calorică a corpului. Mărimea C_T este legată de capacitatea calorică molară C prin relația

$$C_T = \frac{m}{M}C\,, \tag{2}$$

unde m este masa corpului în kilograme și M este masa molară exprimată în kg/kmol. Introducând (2) în (1) se obține

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Q = \frac{m}{M}\int_{T_1}^{T_2} C\,dT \tag{3}$$

În general C este o funcție de temperatură care nu poate fi scoasă de sub integrală. În primul caz se poate considera că în intervalul de temperatură este constantă și deci $C = C(T_1)$, iar ΔQ

$$\Delta Q = \frac{m}{M} C(T_1)\Delta T \tag{4}$$

Din teoria lui Debye obținem

$$C(T_1) = 3R \cdot 12\left(\frac{T_1}{\theta}\right)^3 \left[\int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3(\theta/T_1)}{\exp(\theta/T_1) - 1}\right] \tag{5}$$

La $T_1 = \theta$, integrala

$$\int_0^{\theta/T_1} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^1 \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 0{,}225$$

În final, din (5) obținem

$$C = 3R \cdot 12 \cdot (1)^3 \cdot \left(0{,}225 - \frac{3 \cdot 1}{2{,}72 - 1}\right) = 2{,}87R$$

Dacă se înlocuiește această valoare în (4) se obține

$$\Delta Q = 2{,}87\frac{m}{M} R\Delta T = 16{,}3\ \text{J}$$

În al doilea caz $T = \theta$, pentru obținerea lui ΔQ folosim legea limită Debye, conform căreia capacitatea calorică C este proporțională cu cubul temperaturii absolute. În acest caz C variază însemnat în limitele intervalului dat de temperatură și nu mai poate fi scoasă de sub semnul integralei (3).

Din legea Debye rezultă

$$C = \frac{12\pi^4}{5} R\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \tag{6}$$

Introducând în (3) pe (6), avem

$$\Delta Q = \frac{12\pi^4}{5}\frac{m}{M}\frac{R}{\theta^3}\int_{T_2}^{T_2+\Delta T} T^3 dT$$

După integrare obținem

$$\Delta Q = \frac{12\pi^4}{5}\frac{m}{M}\frac{R}{\theta^3}\left[\frac{(T_2 + \Delta T)^4}{4} - \frac{T_2^4}{4}\right] \tag{7}$$

Cu considerarea $T_2 + \Delta T = 2T_2$, ultima expresie devine

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta Q = 9\pi^4 \frac{m}{M} R \frac{T_2^4}{\theta^3} = 1{,}22 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{J}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Anexa I (A-1)

Razele metalice (Å)

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
1																
2	Li 1,55	Be 1,12											B 0,98	C (0,91)	N (0,84)	O (0,80)
3	Na 1,90	Mg 1,60											Al 1,43	Si 1,41	P 1,32	S 1,27
4	K 2,35	Ca 1,97	Sc 1,63	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,28	Mn 1,27	Fe 1,26	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,28	Zn 1,38	Ga 1,45	Ge 1,48	As 1,53	Se 1,40
5	Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,80	Zr 1,60	Nb 1,46	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,37	Ag 1,44	Cd 1,55	In 1,64	Sn 1,66	Sb 1,71	Te 1,60
6	Cs 2,67	Ba 2,22	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,39	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,36	Pt 1,38	Au 1,44	Hg 1,58	Tl 1,67	Pb 1,76	Bi 1,83	Po 1,76
7	Fr 2,80	Ra 2,35	Ac 2,03													
				Ce 1,82	Pr 1,82	Nd 1,82	Sm 1,85	Eu 2,05	Gd 1,80	Tb 1,77	Dy 1,77	Ho 1,76	Er 1,75	Tu 1,74	Yb 1,93	Lu 1,74

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Anexa II (A-2)

Razele covalente cristaline şi normale (Å)

	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa
I																	H
2	Li 1,46 1,34	Be 1,06 0,89											B 0,88 0,81	C 0,77 0,77	N 0,70 0,75	O 0,66 0,74	F 0,64 0,72
3	Na 1,79 1,54	Mg 1,50 1,36											Al 1,26 1,26	Si 1,17 1,15	P 1,10 1,11	S 1,04 1,04	Cl 0,99 1,00
4	K 2,21 1,96	Ca 1,85 1,74	Sc 1,53 1,44	Ti 1,37 1,32	V 1,26 1,22	Cr 1,20 1,19	Mn 1,19 1,18	Fe 1,18 1,17	Co 1,18 1,13	Ni 1,17 1,15	Cu 1,35 1,18	Zn 1,31 1,21	Ga 1,26 1,24	Ge 1,22 1,21	As 1,18 1,24	Se 1,14 1,17	Br 1,11 1,14
5	Rb 2,33 2,10	Sr 2,02 1,91	Y 1,69 1,62	Zr 1,50 1,45	Nb 1,37 1,34	Mo 1,31 1,30	Tc 1,28 1,27	Ru 1,26 1,24	Rh 1,26 1,25	Pd 1,29 1,28	Ag 1,52 1,34	Cd 1,48 1,38	In 1,44 1,42	Sn 1,40 1,42	Sb 1,36 1,45	Te 1,32 1,41	I 1,28 1,35
6	Cs 2,51 2,29	Ba 2,09 1,98	La 1,76 1,69	Hf 1,49 1,44	Ta 1,37 1,34	W 1,31 1,30	Re 1,29 1,28	Os 1,27 1,26	Ir 1,28 1,26	Pt 1,30 1,30	Au 1,50 1,34	Hg 1,48 1,39	Tl 1,47 1,44	Pb 1,46 1,50	Bi 1,46 1,51	Po 1,44 1,53	At –
7	Fr 2,63 2,42	Ra 2,21 2,10	Ac 1,91 1,84														

Lantanide	Ce 1,75 1,65	Pr 1,75 1,64	Nd 1,75 1,64	Pm 1,78 1,63	Sm 1,78 1,66	Eu 1,97 1,85	Gd 1,73 1,62	Tb 1,70 1,61	Dy 1,70 1,69	Ho 1,69 1,58	Er 1,68 1,57	Tu 1,67 1,56	Yb 1,85 1,70	Lu 1,67 1,56

Actinide	Th	Pa		U			Np			Pu			Am						
	IV 1,67	IV 1,64	V 1,52	IV 1,62	V 1,50	VI 1,42	IV 1,60	V 1,49	VI 1,41	IV 1,58	V 1,48	VI 1,40	IV 1,57	V 1,47	VI 1,39				

BCU IAŞI / CENTRUL DE RESURSE UNIVERSITARE / LIBRARY

Anexa 3 (A-3)

Razele cristaline ale cationilor şi anionilor (Å)

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1																	H
2	Li 0,68	Be 0,34											B 0,21	C 0,20	N 0,15	O 0,10	F 0,07
3	Na 0,98	Mg 0,72											Al 0,53	Si 0,42	P 0,35	S 0,30	Cl 0,26
4	K 1,33	Ca 1,02	Sc 0,78	Ti 2+ 0,78 3+ 0,72 4+ 0,66	V 2+ 0,80 3+ 0,70 4+ 0,62 5+ 0,57	Cr 2+ 0,81 3+ 0,64 4+ 0,48	Mn 2+ 0,86 3+ 0,68 4+ 0,56 7+ 0,46	Fe 2+ 0,78 3+ 0,71	Co 2+ 0,77 3+ 0,70	Ni 2+ 0,76 3+ 0,70	Cu 1+ 0,97 2+ 0,80	Zn 0,83	Ga 0,63	Ge 2+ 0,68 4+ 0,48	As 3+ 0,64 5+ 0,47	Se 4+ 0,60 6+ 0,42	Br 0,26
5	Rb 1,48	Sr 1,15	Y 0,91	Zr 0,79	Nb 4+ 0,71 5+ 0,67	Mo 4+ 0,69 6+ 0,63	Tc 0,56	Ru 2+ 0,81 3+ 0,75 4+ 0,71	Rh 3+ 0,76 4+ 0,71	Pd 2+ 0,84 4+ 0,73	Ag 1,15	Cd 0,98	In 0,86	Sn 2+ 0,98 4+ 0,70	Sb 3+ 0,83 5+ 0,62	Te 4+ 0,80 6+ 0,58	I 0,52
6	Cs 1,66	Ba 1,33	La 1,04	Hf 0,79	Ta 0,67	W 4+ 0,69 6+ 0,65	Re 4+ 0,72 7+ 0,58	Os 2+ 0,84 3+ 0,79 4+ 0,75	Ir 2+ 0,84 3+ 0,79 4+ 0,75	Pt 2+ 0,85 4+ 0,76	Au 1+ 1,35 3+ 0,85	Hg 1,10	Tl 1+ 1,48 3+ 0,98	Pb 2+ 1,23 4+ 0,82	Bi 3+ 1,08 5+ 0,75	Po	At
7	Fr 1,75	Ra 1,40	Ac 1,11														

Lantanide	Ce 3+ 1,00 4+ 0,93	Pr 3+ 1,00 4+ 0,92	Nd 3+ 0,99 4+ 0,90	Pm 0,98	Sm 2+ 1,11 3+ 0,97	Eu 2+ 1,09 3+ 0,96	Gd 0,94	Tb 3+ 0,92 4+ 0,84	Dy 0,91	Ho 0,89	Er 0,87	Tu 0,86	Yb 0,85	Lu 0,84
Actinide	Th 3+ 1,08 4+ 0,99	Pa 3+ 1,05 4+ 0,96 5+ 0,90	U 3+ 1,03 4+ 0,92 5+ 0,88 6+ 0,83	Np 3+ 1,01 4+ 0,92 5+ 0,87 6+ 0,82	Pu 3+ 1,00 4+ 0,90 5+ 0,87 6+ 0,81	Am 3+ 0,99 4+ 0,89 5+ 0,86 6+ 0,80	Anioni	F^- 1,33	Cl^- 1,81	Br^- 1,96	I^- 2,19	H^- 1,45	O^{2-} 1,36	S^{2-} 1,82	Se^{2-} 1,94	Te^{2-} 2,11	

BCU IAŞI / CENTRUL DE CONSERVARE ŞI ARHIVĂ / LIBRARY

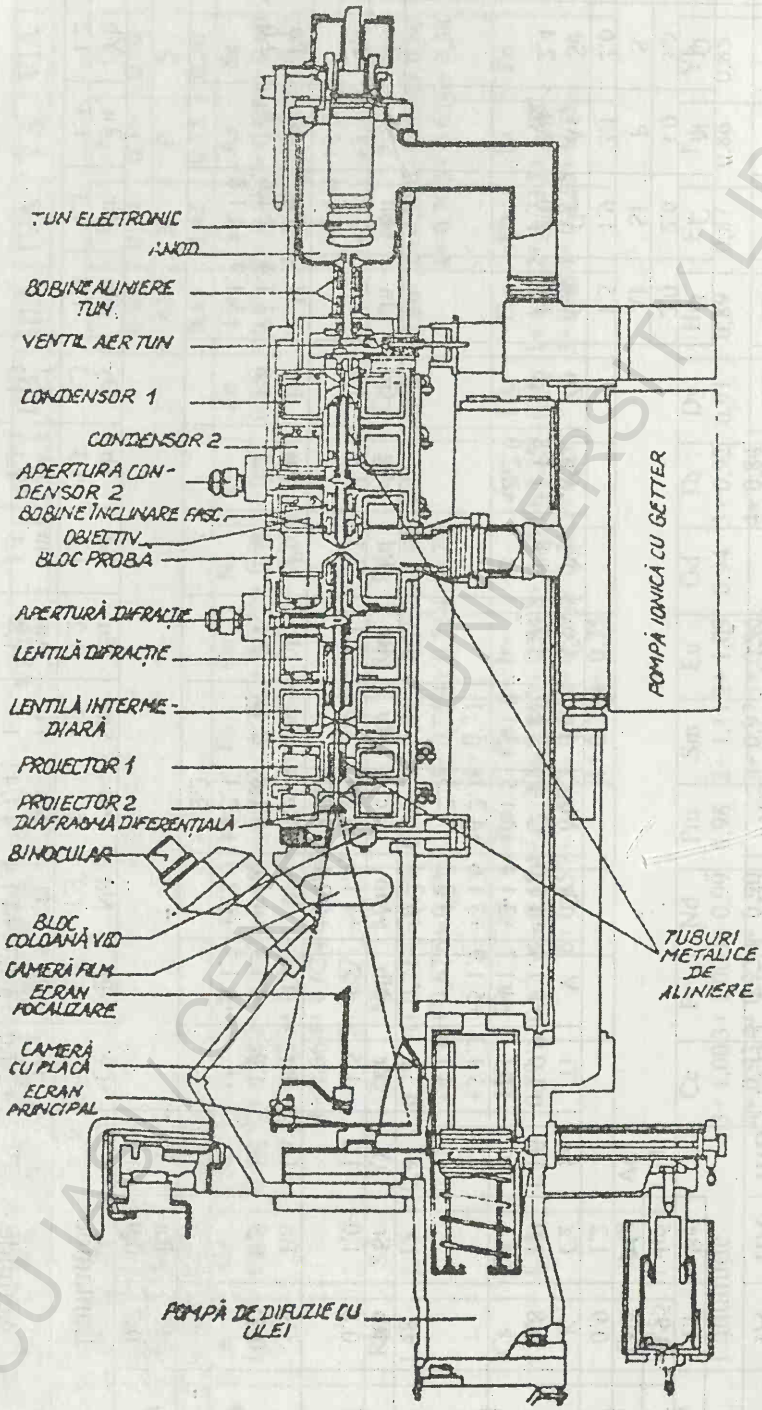
Anexa 4 (A-4)

Electronegativitatea elementelor

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1																	H
2	Li 0,95	Be 1,5											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 3,9
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,9	P 2,1	S 2,6	Cl 3,1
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti +1 0,9 +2 1,1 +3 1,3 +4 1,6	V +3 1,4 +4 1,7 +5 1,9	Cr +1 1,0 +2 1,4 +3 1,6 +4 2,2 +6 2,4	Mn +2 ,4 +3 1,5 +4 2,1 +7 2,5	Fe +2 1,7 +3 1,8	Co 1,7	Ni 1,8	Cu +1 1,8 +2 2,0	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,9
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,5	Nb 1,7	Mo +4 1,6 +6 2,1	Tc +5 1,9 +7 2,3	Ru 2,0	Rh 2,1	Pd 2,1	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn +2 1,7 +4 1,9	Sb +3 1,8 +5 2,1	Te 2,1	I 2,6
6	Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,4	Ta +3 1,3 +5 1,7	W +4 1,6 +6 2,0	Re +5 1,8 +6 2,1 +7 2,2	Os 2,1	Ir 2,1	Pt 2,2	Au 2,3	Hg 1,8	Tl +1 1,4 +3 1,9	Pb +2 1,6 +4 1,8	Bi 1,8	Po 2,0	At 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1														
Lantanide				Ce 1,2	Pr 1,2	Nd 1,3	Pm 1,3	Sm 1,3	Eu 1,2	Gd 1,3	Tb 1,3	Dy 1,3	Ho 1,3	Er 1,3	Tu 1,3	Yb 1,2	Lu 1,3
Actinide				Th +2 1,0 +4 1,4	Pa +3 1,3 +5 1,7	U +4 1,4 +6 1,9	Np +4 1,4 +6 1,9	Pu 1,3	Am 1,3	Cm 1,3	Bk 1,3	Cf 1,3					

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Anexa 5 (A-5)



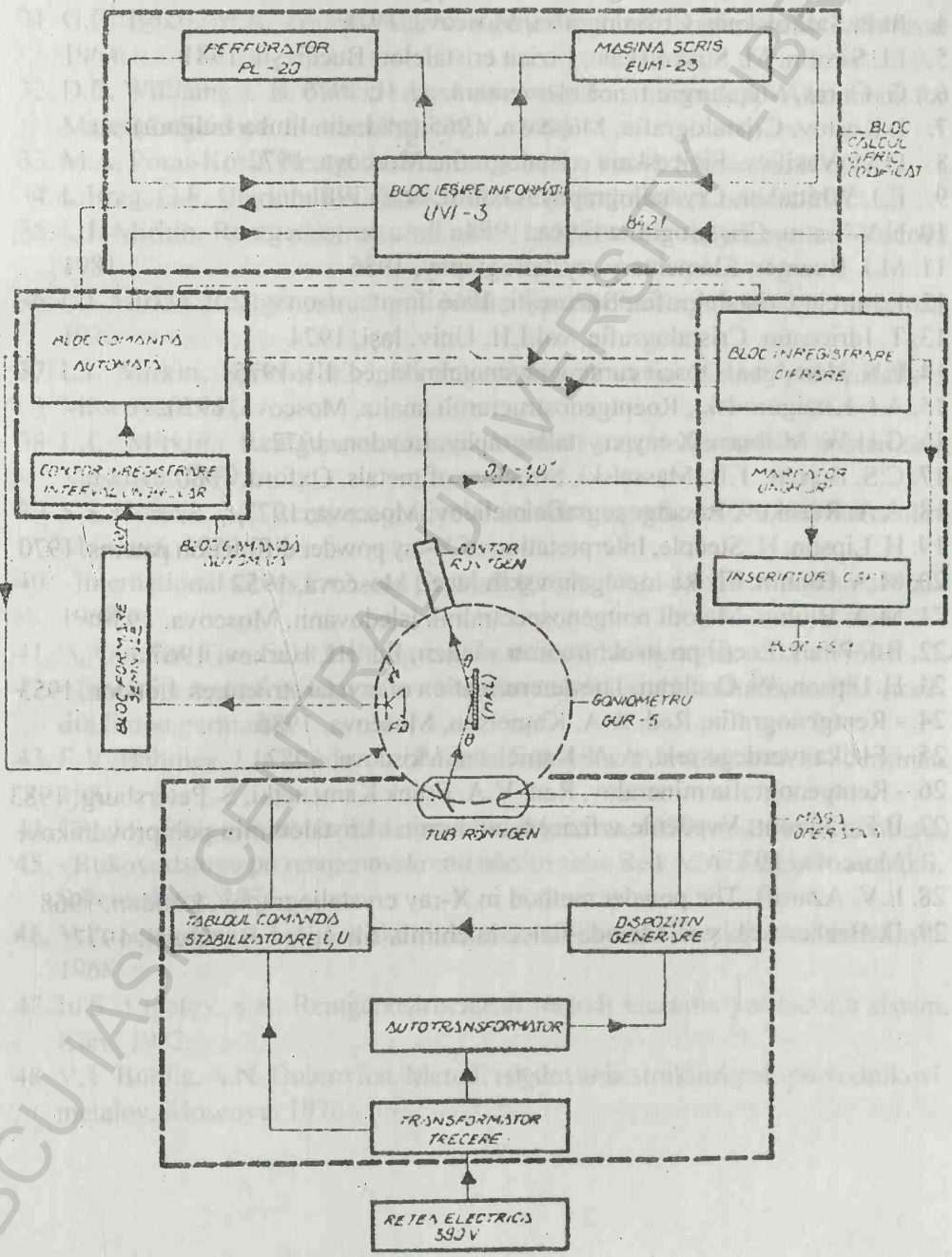
MICROSCOP ELECTRONIC TIP EM-400 PHILIPS

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Anexa 6 (A-6)

Schema

ELECTRONICĂ BLOC A DIFRACTOMETRULUI RÖNTGEN DRON-2,0



BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

1. Al.I. Codarcea, Mineralogie, vol.I, Cristalografie, Bucureşti, 1965
2. A.F. Phillips, An introduction to crystallography, ed. IV, 1987
3. R. Apostolescu, Cristalografie. Mineralogie, Bucureşti, 1982
4. M.P. Saskolskaia, Cristalografia, Moscova, 1976
5. I.I. Sirotin, M. Soskolskaia, Fizica cristalelor, Bucureşti, 1981
6. G. Goras, Metalurgie fizică elementară, ed. II, 1976
7. I. Kostov, Cristalografia, Moscova, 1965 (trad. din limba bulgară).
8. D.M. Vasiliev, Fiziceskaia cristalografia, Moscova, 1972
9. E.J. Whittaker, Crystallography, Oxford, N.Y.,1981
10. N.V. Latiu, Cristalografia fizica, 1958
11. M.J. Buerger, Elementary crystallography, 1956
12. I. Imreh, Cristalografia, Bucureşti, 1966
13. T. Idriceanu, Cristalografie, vol.I,II, Univ. Iaşi, 1974
14. F.N. Haradgea, Obscii curs roentgenotehniki, ed. III, 1975
15. A.I. Kitaigorodski, Roentgenostructurnîi analiz, Moscova, 1950
16. G.H.W. Milburn, X-ray crystallography, London, 1972
17. C.S. Barrett, T.B. Massalski, Structure of metals, Oxford, 1980
18. A.A. Rusakov, Roentgenografia metalov, Moscova, 1977
19. H. Lipson, H. Steeple, Interpretation of X-ray powder diffraction paterns, 1970
20. M.A. Blohin, Fizika roentgenovskih lucei, Moscova, 1957
21. M.A. Blohin, Metodî rentgenospectralnîh isledovanii, Moscova, 1959
22. B.I. Pines, Lecţii po strukturnomu analizu, Ed. III, Harkov, 1967
23. H. Lipson, W. Cochran, The determination of crystal structures. London, 1953
24. - Rentgenografia, Red. A.A. Kaţnelson, Moscova, 1986
25. - Fizika tverdego tela, A.A. Kaţnelson, Moscova, 1982
26. - Rentgenografia mineralov, Red. V.A. Frank Kameneţki, S. Petersburg, 1983
27. B.F. Ormont, Vvedenie v fiziceskuiu himiu i kristalohimiu poluprovdnikov, Moscova, 1973
28. L.V. Azaroff, The powder method in X-ray crystallography, London, 1968
29. D. Becherescu, ş.a., Metode fizice în chimia silicaţilor, Bucureşti, 1977

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

30. H.P. Klug. L.E. Alexander. X-ray diffraction procedures. London 1974
31. G.B. Bokii. M.A. Porai-Kosit. Rentgenostructurnîi analiz. vol.I. Moscova. 1964
32. D.B. Williams. C.B. Carter. Transmision electron microscopy. A textbook for Materials Science. Plenum Press N.Y.. 1996
33. M.A. Porai-Kosit. Rentgenostructurnîi analiz. vol.II. Moscova. 1960
34. L.Brag. G.F. Clarinbull. Crystal structures of minerals. London. 1965
35. L.I. Mirkin. Rentgenostructurnîi anliz. Indiţirovanie rengenogram.Moscova. 1981
36. L.I. Mirkin. Rentgenostructurnîi analiz. Spravocinoe rukovodstvo. Moscova. 1976
37. L.I. Mirkin. Spravocinic po rentgenostructurnomu analizu policristallov. Moscova. 1961
38. L.I. Mirkin. Rentgenostructurnîi kontrol maşinostroitelnîh materialov. Moscova. 1979
39. S.S. Gorelik. ş.a.. Rentgenograficekii i elektronograficeskii analiz materialov. Moscova. 1970
40. - International tables for X-ray Crystallography. vol.I-IV. Birmingham. 1962-1967
41. A. Guinier. Theorie et technique de la radiocristallographie. ed.II. 1960
42. - Izbranîie metodî isledovania v metalovedenii red. H.J. Hunger. 1983 (trad. din limba germană)
43. F.V. Babiliev. I.Ia. Andronic. Polimorfism lekarstvennîh veşcestv. Chişinău. 1981
44. - Prakticeskie voprosî ispitania metalov. Moscova. 1979 (trad. din lb. germană)
45. - Rukovodstovo po rentgenovskomu isledovaniu. Red. V.A. Frank- Kamenţkii. S.Petersburg. 1975
46. V.P. Severdenko. E.I. Tocitki. Structura tonkih metaliceskih plenok. Minsk. 1968
47. Iu.S. Lipatov. ş.a.. Rentgenostructurnîi metodî izucenia polimernîh sistem. Kiev. 1982
48. V.T. Bublic. A.N. Dubrovina. Metodî isledovania strukturî poluprovodnikovi metalov. Moscova. 1978

BCU "ŞTEFAN CEL MARE" UNIVERSITY LIBRARY

49. K. Narita. Kristaliceskaia struktura v nemetaliceskih bkliucenii v stali. Moscova. 1969 (tradus din japoneză)
50. K.M. Rozin. E.B. Gusev. Prakticeskoe rukovodstvo po kristalografiu i kristalchimiu. Moscova. 1982
51. M.A. Porai-Kosit. Osnovî stukturnogo analiza himiceskih soedinenii ed.II. Moscova. 1989
52. L.A. Aslanov. Instrumentalnîe metodî rentgenostructurnogo analiza. 1983
53. L.F. Veresaghin. S.S. Kabalkina. Rentgenostructurnîe isledovania pri vîsokom davlenii. Moscova. 1979
54. L.M. Kovba. V.K. Trunov. Rentgenostructurnîi analiz. ed.II. Moscova. 1977
55. Iu.Z. Nozik. ş.a.. Strukturnaia neitronografia. Moscova. 1979
56. Iu. A. Alexandrov. ş.a.. Difraktionîe metodî n neitronoi fizike. Moscova. 1981
57. D. Bally. R. Manaila. Împrăştierea radiaţiilor X şi neutronilor. Bucureşti. 1972
58. D. Bally. Metode fizice de studiu a corpului solid. 1966
59. C. Cotrutz. ş.a.. Manual de lucrări practice de biologie celulară. Chişinău. 1994
60. A. Kelly. G.W. Groves. Cristallography and crystal defects. 1970
61. S. Bhagavatam. Crystal Symetry and Physical Properties. 1966
62. J.F. Nye. Physical properties of crystals. 1964
63. M.M. Woolfson. An introduction to X-ray Crystallography. 1970
64. - ASTM. American Society for Testing Materials Data Cards and Alphabetical and Grouped Numerical: Index of X RAy Data. Filadelphia. 1946-1990
65. V.I. Miheev. Rentgenovskii apredelitel mineralov. 1957
66. L.E. Murr. Electron Optical Applications in Materials Science. London. 1970
67. - Practical Method in electron microscopy. vol.I-II. London. 1972
68. P.B. Hirsch and o.. Electron Microscopy of Thin Crystals. London. 1961
69. R.D. Heidenreich. Fundamentals of Transmission Electron Microscopy. London. 1964
70. L.M. Utevskii. Difraktionaia elektronaia mikroskopia v metalovedenii. Moscova. 1973
71. - Techniques for Electron Microscopy. ed.D.Kay. Oxford. 1961
72. P.G.Ploaie. Z. Petre. Introducere în microscopia electronică cu aplicaţii la biologia celulară şi moleculară. Bucureşti. 1979
73. - Tools and Techniques in Physical Mettalurgy. red. F. Weinberg. vol.I-II. New

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

York. 1970
74. G. Thomas. Transmission Electron Microscopy of Metals. London. 1962
75. G. Thomas. M.J. Garinge. Transmission Electron Microscopy of Materials. New York. 1979
76. I. Spânulescu. Fizica straturilor subțiri și aplicațiile acestora. București. 1975
77. S. Leisengang. Electronenmikrocopie. Berlin. 1956
78. P.W. Hawkes. Electron Optics And Electron Microscopy. Cambridge. 1972
79. I. Bursuc. Introducere în optica electronică. București. 1968
80. G. Schimmel. Elektronenmikroskopishe methodik. Heidelberg. 1969
81. P. Bartl. a.o., Metody Electronove Microscopie. Praha. 1964
82. A.M. Pillankievici. Prosvecivaia electronaia mikroskopia. Kiev. 1975
83. V.M. Lukianovici. Electronaia microscopia. Moscova. 1962
84. R. Portocală. N.I. Ionescu. Microscopia electronică în biologie și infrabiologie. București. 1962
85. F. Vasiliu. D. Bojin. Microscopia electronică. București. 1985
86. J.W. Edington. Practical Microscopy in Materials Science. vol.I-IV. New York. 1979
87. I. Pop. V. Niculescu. Structura corpului solid. București. 1971
88. I.G. Stoianova. I.F.Anaskin. Fiziceskie osnovî metodov pro vescivanie electronoi microscopii. Moscova. 1972
89. A.N. Piliankevici. A.M. Klimovitki. Elektronîie microscopî. Kiev. 1976
90. B.S. Weakley. A. Beginner's. Handbook in Biological Electron Microscopy. London. 1972
91. N.E. Sergeeva. Vvdenie v electronuiu mikroskopiu mineralov. Moscova. 1977
92. Z.G. Pinsker. Difracția electronov. 1970
93. L.S. Birks. X-ray Spectrochemical Analysis. 2 nd ed. New York. 1969
94. R. Woldseth. X-Ray energy spectrometry. Burlingame. 1973
95. G.G. Johnson. E.M. White. X-Ray Emmision Wavelengths and keV Tables for Nondiffractive Analysis ASTM data Series D546. 1970
96. N.F. Losev. Kolicestenîi rentogenospectralnîi fluorestentnîi analiz. Moscova. 1969
97. Ron Jenkins. An introduction to X-Ray spectrometry. London. 1969
98. R.I. Plotnikov. G.A. Psenicinii. Fluorestentnîi rentgenoradiometriceskii analiz.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Moscova, 1973
99. E.P. Bertin. Principles and Practice of X-Ray spectrometry analysis. 2 nd ed. New York, 1975
100. x'x Handbook of X-Ray. ed. by E.F. Kaelble. New York. 1967.
101. x'x Rentgenotehnika - spravocinik vol.I-II. Moscova. 1980.
102. Th. A. Carlson. Photoelectron and Anger Spectroscopy. 1975
103. K. Siegbahn. Electronnoia spectroscopia (ESCA) (traducere din limba engleză). 1971
104. D.E. Newbury. a.o.. Advanced Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis. Plenum Press. 1987
105. G.H. Stout. L.H. Jensen. X-ray structure determination. 1968.
106. Ch. Kittel. Introduction to solid state phisics. ed.I-VII. 1953-1996
107. Ch. Kittel. Elementary solid state physics. 1962
108. I.S. Blakemore. Solid state physics. ed.II. 1985
109. I.S. Blakemore. Semiconductor statistics. 1962
110. Ch.A. West. R.M. Thomson. Physics of solids. 1964
111. F.J. Blatt. Physics of electronic conduction in solids. 1968
112. Şt. Procopiu. Electricitate şi magnetism. vol. I. II. 1941
113. W.A. Harrison. Solid state theory. 1970
114. R.A. Smith. Semiconductors. ed.II. 1978
115. A.J. Dekker. Solid state physics. 1971
116. L.A. Azaroff. Introduction to solids. 1981
117. R.J. Weiss. Solid state physics. 1963
118. R.B. Adlery a.o.. Introduction to semiconductor physics. 1964
119. H. Wolf. Semiconductors. 1971
120. F. Seitz. The modern theory of solids. 1987
121. M. Drăgănescu. Electronica corpului solid. 1972
122. I. Licea. Fizica metalelor. 1986
123. I. Licea. Fizica stării solide. p.I. 1991
124. P.C. Kireev. Fizica semiconductorilor. 1977
125. Cr. Constantinescu. Gh. Ciobanu. Bazele fizicii solidului şi aplicaţii p.I (1975). p.II. III (1980)
126. Gh. Ciobanu. Cr. Constantinescu. Fizica stării solide. Bucureşti 1982

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

127. K.V. Salimova. Fizica poluprovodnikov, 1985
128. I. Munteanu. Fizica stării condensate, 1995
129. V.L. Bonci-Bruevici. S.G. Kalasnikov. Fizika poluprovodnikov. 1990
130. V.L. Bonci-Bruevici. S.G. Kalasnikov i dr.. Sbornik zadaci po fizike poluprovodnikov. 1987
131. I.I. Petrovskii. Electronnaia teoria poluprovodnikov. Minsk. 1973
132. C. Moţoc. Fizica solidului. 1968
133. P. Grosse. Freie electronen in festkorpern. 1979
134. G.E.R. Schultze. Metallphysik. 1967
135. L. Sollymar. D. Walsh. Lectures on the electrical properties of materials. ed.IV. 1988
136. - The quantum Hall effect. ed. R.E. Frange. S.M. Girvin. N.Y.. 1987
137. N.W. Ashcroft. N.D. Mermin. Solid state physics. 1895
138. A.O.E. Animalu. Intermediate quantum theory of crystalline solids. 1977
139. O. Madelung. Introduction to solide theory. N.Y. 1978
140. F.F. Wang. Introduction to solid state electronics. ed.II. 1988
141. Ch. P. Poole Jr. a.o.. Superconductivity. Ac. Press. 1995
142. P. Baranski. ş.a.. Electronique des semiconducteurs. p.I.II. Moscova. 1978
143. J.D. Patterson. Introduction to the theory of solid state physics. 1971
144. M.P. Myers. Introduction solid state physics. 1988
145. J.R. Weiss. Physics of materials. 1990
146. J.R. Christman. Fundamentals of solid state physics. 1988
147. R. Dalyen. Introduction to applied solid state physics. ed.II. 1990
148. D. Madelung. Introduction to solid state theory. 1978
149. Ohring Milton. The materials science of thin films. Ac. Press. 1992
150. V. Cristea. Fizica corpului solid. ed.II. 1988
151. V. Cristea. Semiconductori şi aplicaţii. 1975
152. M.N. Rudden. Elements of solid state physics. 1980
153. H.Y. Fan. Elements of solid state physics. 1987
154. J.C.H. Spence. Electron microdiffraction. 1992
155. I.V. Pavlov. A.F. Hohlov. Fizica tverdogo tela. 1985
156. I. Dima. I. Licea. Fenomene fotoelectrice în semiconductori şi aplicaţii. 1980

BCU "I.C. BRĂTIANU" UNIVERSITY LIBRARY

157. A. Sutton. Electronic structures of materials, 1993
158. A.R. Verma. Crystallography for solid state physics, 1982
159. H.M. Rosenberg. The solid state. 1978
160. J. Callaway. Quantum theory of the solid state, ed.II, 1991
161. A.I. Anselm. Vvdenie v teoriu poluprovodnicov. 1962
162. G. Burns. Solid state physics. 1985
163. H.T. Stokes. Solid state physics. 1987
164. J.R. Hook. Solid state physics, ed.II, 1991
165. M.V. Keer. Principles of solid state, 1993
166. V.V. Gorbacev. L.G. Spiţîna. Fizika poluprovodniœov i metallov. 1982
167. I. Spânulescu. Celule solare. 1983
168. Spânulescu. Dispozitive semiconductoare şi circuite integrate analogice. 1998
169. Gh. Mateescu. Tehnologii avansate. Straturi subţiri depuse în vid. 1998
170. J.M. Ziman. Principles of the theory of solids. 1964
171. G.S. Jidanov. A.G. Hungjua, Lecţii de fizike tverdogo tela. 1988
172. A.A. Kaţnelson. Vvedenie v fiziki tverdogo tela. 1983
173. G.I. Epifanov. Fizika tverdogo tela. 1977
174. K. Seeger. Semiconductor physics. 1973
175. A.S. Nowick. J.J. Burton. Difusion in solids. 1975
176. x'x Epitaxial growth. part. A.B. ed.J.W. Matthews. 1975
177. J.R. Manning. Difussion cinetics for atoms in crystals. 1968
178. G.B. Abdullaev. T.D. Diafarov. Atomnaia diffuzia v poluprovodnicovîh structurah. 1980
179. R.M. Bozorth. Ferromagnetism. N.Y. 1959
180. S.V. Vonsovski. Magnetismul. 1981
181. R. Becker. W. Doring. Ferromagnetismus. 1939
182. E. Durand. Magnetostatique. 1968
183. D. C. Matiss. The theory of magnetism. London 1965
184. A. Herpin. Theorie du magnetisme. 1968
185. E. Kneller. Ferromagnetismus. 1962
186. D.E. Williams. The magnetic properties of matter. 1966
187. S. Krupiăka. Physic der ferrite. Praha. 1973

BCU "VASILE GOLDIŞ" WESTERN UNIVERSITY LIBRARY

188. C. Păpuşoi. Proprietăţile magnetice ale corpului solid I (1980). II (1988)
189. E. Burzo. Magneţi permanenţi. p.I (1986). p.II (1987)
190. E. Burzo. Fizica fenomenelor magnetice ale corpului solid I (1979). II(1981). III(1983)
191. A. Aloman. Studiul materialelor semiconductoare. 1971
192. I. Dima. I. Munteanu. Materiale şi dispozitive semiconductoare. 1980
193. I. Pop. Structura corpului solid. 1971
194. I. Pop. M. Crişan. Fizica corpului solid şi a semiconductorilor. 1983
195. M.E. Levenstein. i.d.. Effect Ganna, Moscova. 1975
196. Al. Nicula. Fizica semiconductorilor şi aplicaţii. 1975
197. A. Aloman. Elemente de fizica şi tehnologia materialelor semiconductoare. 1975
198. G. Zet. D. Ursu. Fizica stării solide. 1989
199. S.M. Sze. Physics of semiconductor devices. ed.II. 1981
200. Ch. Kittel. Quantum theory of solids, 1963
201. I. I. Nicolaescu. Introducere în fizica corpului solid. Ed. Cultura. 1997
202. V. Canţer. I. I. Nicolaescu. Introducere în fizica supraconductorilor. 2000
203. V. Dolocan. Supraconductibilitatea. Univ. Bucureşti. 1997
204. A. Hărăbor. Fizica supraconductibilităţii. Univ. Craiova. 2000
205. S. Simon. M. Crişan. Supraconductibilitatea de temperaturi înalte. 1998
206. I. Muscutariu. Fizica corpului solid şi semiconductorilor. Univ. Timişoara. 1982
207. Gh. Rusu. Semiconductori. Aplicaţii. Univ. Iaşi. 1976
208. I. Bursuc. N. Sulităanu. Solidul. Bucureşti. 1991
209. I.I. Nicolaescu. Metode experimentale de studiu al corpului solid. I-II. Univ. Iaşi. 1974
210. I.I. Nicolaescu. Lucrări practice de studiu al corpului solid. Univ. Iaşi. 1975
211. I.I. Nicolaescu. Culegere de probleme rezolvate de fizica corpului solid. I. Univ. Iaşi. 1979.
212. I.I. Nicolaescu. N. Sulităanu. Culegere de probleme rezolvate de fizica corpului solid. II. Univ. Iaşi. 1980
213. I.I. Nicolaescu. V. Canţer. I. Andronic ş.a.. Fizica corpului solid. p.I-IV. Chişinău. 1991-1993

BCU "MIHAIL EMINESCU" TIMIŞOARA LIBRARY

214. I. Munteanu, L. Ion, N. Tomozeiu, Fizica semiconductorilor (probleme şi exerciţii), 1994
215. - Problems in solid state physics, ed. H.J. Goldsmid, 1969
216. - Problems and solutions on solid state physics, ed. Lim Yung-Kuo World Scientific, Singapore, 1995
217. - Problems and solutions on electromagnetism, ed. Lim Yung-Kuo World Scientific, Singapore, 1993
218. Gh. Ilonca, Gh. Cociu, Culegere de probleme de fizica semiconductorilor, Cluj-Napoca, 1976
219. V. M. Varinaş, Iu. M. Haciatrian, Izbranîe zadaci po fizike tverdogo tela, Minsk, 1969
220. M. M. Umanski, Z. K. Zolina, Sbornic po rentgenostukturnomu analizu, Moscova, 1975
221. N. V. Perelemova, M. M. Tagieva, Zadacinic po cristallofizike, 1982
222. V. T. Bublic, A. N. Dubrovina, Sbornic zadaci i uprajnenii, Metodî issledovania structurî, 1988
223. F. G. Serova, A. A. Iankina, Sbornic zadaci po teoreticeskoi fizike, 1988
224. C. Gheorghieş ş.a., Rontgenocristalografie (culegere de probleme), 1994
225. D. Negoiu, Tratat de chimie anorganică, vol.I, 1972
226. V. Dolocan, Fizica dispozitivelor cu corp solid, 1978
227. B.H. Brandsen, C.J. Joachan, Introducere în mecanica cuantică, 1995
228. P.W. Atkins, Tratat de chimie fizică, 1996
229. - Hütte, Manualul inginerului, Fundamente, ed.29, 1995
230. L. Eckertova, Physics of thyn films, 1977
231. B.A.M. Froment et co-a, Surfaces interfaces et films minces, Dunod, 1990
232. Physical acoustics, Principles and Methode, ed. W.P. Mason, vol. I-VII, A. B, 1964-1970
233. A.S. Nowick, B.S. Berry, Unelastic relaxation in crystalline solids, Ac. Press, New York, London, 1972
234. R. De Batist, Internal friction of structural defects in crystalline solids, Amsterdam, London, 1972
235. Diffusion in body-centred cubic metals, American Society for Metals Parc, Ohio, 1964

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

236. V.S. Postnikov, Vnutrenne trenie v metallah, ed.II, Moscova, 1974
237. I.I. Nicolaescu, Aplicarea metodelor acustice la măsurarea frecării interne a corpurilor solide, Calitatea prod. şi met., nr. VIIIIX, 1973
238. I.I.Nicolaescu, Disertaţie LETI, Sankt Petersburg, 1969
239. - Werkstoffprüfung von metallen, Leipzig, 1963
240. C. Plăviţiu, Fizica fenomenelor termice, vol. III, 1994
241. - High temperature superconductivity, ed. J.W. Lynn, 1990
242. I. Spânulescu, I. Dima, R. Pârvan, Metode electronice în fizica experimentală, 1975
243. A.S. Grove, Fizica şi tehnologia dispozitivelor semiconductoare, 1973
244. N.N. Gherbanovschi, O.S. Stoican, Electronica fizică şi aplicaţii, 1994
245. D.R. Askeland, The science and engineering of materials, Boston, 1984
246. O. Aczel, Dislocaţiile şi frecarea internă la metale, 1974
247. H. G. Van Bueren, Imperfections in crystals, 1960
248. J.P. Hirth, J. Lote, Theory of dislocations, 1968
249. D. Hull, Introduction to dislocations, New-York, London, 1965
250. J. Friedel, Dislocations, New-York, London, 1964
251. W.T. Read Jr., Dislocations in cristals, New-York, London, 1953
252. A.H. Cottrell, Dislocations and plastic flow in cristals, Oxford, 1953
253. M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal lattices, Oxford, 1954
254. A.G. Milnes, Deep impurities in semiconductors, N.Y., 1973
255. A. Glodeanu, Physics status solide, 1967
256. I. Nicoară, O. Aczel, Lucrări practice de fizica metalelor şi aliajelor, Univ. Timişoara, 1968
257. A. E. Crawford, Ultrasonic engineering, London, 1955
258. L. Bergmann, Ultrazvuk (în limba rusă), 1954
259. J. Matauschek, Einfurung in die ultraschalltechnik, Berlin, 1960
260. W. P. Mason, Piezoelectric Cristals and Their Uses in Ultrasonics, 1950
261. B. Carlin, Ultrasonics, N. Y., 1949
262. E. Bădărău, M. Grumăzescu, Bazele acusticii moderne, 1961
263. E. Bădărău, M. Grumăzescu, Ultraacustica în fizică şi tehnică, 1967
264. J. Krautkramer, H. Krautkramer, Ultrasonic Testing of Materials, ed. III, 1983

BCU TIMIŞOARA UNIVERSITY LIBRARY

265. V. Dolocan. Structuri cuantice cu semiconductori. 1997
266. M. Ohring. The materials science of thin films. Ac. Press. 1992
267. Y. Quéré. Physique des matériaux. 1994
268. J. Labbé. DEA de physique des solides. Univ. Paris. 1992
269. L. Rosado. Fizicescaia electronica i microelectronica. (lb. rusă). 1991
270. S. Chikazumi. Physics of ferromagnetism. ed. II. Oxford. 1997
271. D. Jiles. Introduction to magnetism and magnetic materials. 1991
272. M. Brousseau. Physique du solide. Propriétés électroniques. Masson. 1992
273. B. Sapoval. Cl. Hermann. Physique des semiconducteurs. Ellipses. 1990
274. J. Cazaux. Initiation à la physique du solide. Masson. 1996
275. J. P. Eberhart. Analyse structurale et chimie des matériaux. Dunod. 1997
276. B. Agius. M. Froment et coaut.. Surfaces. interfaces et films minces. Bordas. 1990
277. G. Burns. High temperature supraconductivity. Ac. Press. 1990
278. King-Ning Tu. Electronic thin film science. 1995
279. N. M. Pakida. Supraconductori de temperatură critică înaltă (în limba rusă). 1996
280. A.G. Milnes. D.L. Feucht. Heterojunctions and metal-semiconductor junctions. N.Y.. London. 1972
281. N.F. Mott. Metal-insulator transitions. 1974
282. - Tunneling phenomena in solids. Ed. by E. Burstein. S. Lundquist. New York. 1969
283. L.C. Feldman. J.W. Mayer. Fundamentals of surface and thin film analysis. N.Y.. Amsterdam. London. 1986
284. - Sovremennaia Kristallografia (Cristalografie modernă). 4 vol. (Simetria cristalelor şi metodele cristalografiei structurale - I - tradusă în limba română. Structura cristalelor - II. Formarea cristalelor - III. Proprietăţile fizice ale cristalelor - IV). Ed. Nauca. Moscova. 1979. 1980. 1981
285. K. Llal Chopra. Thin film solar cells. 1983
286. I. Spinulescu. Fizica tranzistorilor şi principiile microminiaturizării. 1973
287. - Polycrystalline semiconductors. Physical properties and aplications. Ed. G. Harbeke. 1985
288. M. Crişan. Teoria cuantică a magnetismului. 1977

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

289. M. Sorohan. Probleme actuale de magnetism. Univ. Iaşi. 1976
290. N. Geru. Teoria structurală a proprietăţilor metalelor. 1980
291. G. Mierdel. Elektrophysic. Berlin. 1970
292. M.B. Guseva. Fiziceskie osnovî tviordogo tela i elektroniki. 1986
293. G.I. Epifanov, Iu.A. Moma. Tviordotelnaia elektronika. 1986
294. G.I. Epifanov. Iu.A. Moma. Fiziceskie construirovania i tehnologii reaieva. Moscova. 1979
295. A.A. Preobrajenskii. E.G. Bisard. Magnitnîie materialî i elementî magnetizma. Moscova. 1986
296. V.I. Fistul. Vvedenie v fiziku poluprovodnikov. Moscova. 1984
297. S.C. Chikazumi. Fizika feromagnetizma (Proprietăţile magnetice ale substanţelor). Moskva. 1983
298. S.C. Chikazumi. Fizika feromagnetizma (Caracteristicile magnetice şi aplicaţii practice). Moskva. 1987
299. G.S. Krincik. Fizica fenomenelor magnetice (în lb. rusă). Moscova. 1985
300. D.D. Mişin. Magnitnîie materialî. 1991
301. E.P. Kotov. M.I. Rudenko. Nositeli magnitnoi zapisi. 1990
302. I.E. Tamm. Osnovî teorii elektricestva. ed. X. 1989
303. A.P. Malozemoff. J.C. Slonczewski. Magnetik domain walls in bubble materials. 1979
304. A.N. Matveev. Elektriscestvo i magnetizm. 1983
305. V.G. Livşiţ. I.D. Landau. Fiziceskie svoistva metallov i splavov. 1980
306. Iu.M. Iakovlev. S.Ş. Gendelev. Monokristall feritov v radioelektronike. 1975
307. Vasile Mihai. Proprietăţile magnetice ale corpului solid. Univ. Bucureşti. 1993
308. V.A. Buravihin. i.d.. Praktikum po magnetizmu. 1979
309. T.H. O'Dell. Ferromagnetodynamics. 1981
310. I. Bunget. M. Popescu. Fizica dielectricilor solizi. 1978
311. Al. Nicula. E. Puşcaş. Dielectrici şi feroelectrici. 1982
312. F. Oehme. Dielektrische messmethoden. 1961
313. Iu. M. Poplavko. Fizika dielektrikov. 1980
314. B.M. Tareev. Fizika dielektriceskih materiallov. 1973

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

315. A.N. Gupkin, Fizika dielektrikov,1971
316. W.F. Brown, Dielectrics, 1956
317. M.E. Borisova, Fizika dielektrikov, 1979
318. P.T. Oreskin, Fizika poluprovodniko i dielektrikov, 1977
319. T.S. Moss, Optical properties of semiconductors, London, 1960
320. R. Bube, Photoconductivity of solids, London, 1960
321. J. Tauc, Foto i termoelektriceskie iavlenia v poluprovodnikah, Moscova, 1962 (traducere din limba cehă)
322. S.M. Rivkin, Fotoelektriceskie iavlenia v poluprovodnikah, Moscova, 1963
323. T.S. Moss, a.o, Semiconductor opto-electronics, 1973
324. J. Pankove, Optical processes in semiconductors, 1971
325. V.P. Gribovski, Teoria pogloscenia i ispuskania sveta v poluprovodnikah, Minsk, 1975
326. A.V. Sokolov, Opticeskie svoistva metalov, Moscova, 1961
327. V.P. Musinskîi, M.I. Karaman, Opticeskie svoistva halko genidov gallia i india, Chișinău, 1973
328. G.V. Rosenberg, Optica tonkosloinîh pokritie, Moscova, 1958
329. - Semiconductors and semimetals, vol. III, Optical properties III - V compounds, London, 1967
330. M. Cardona, Leight scattering in solids, Berlin, 1975
331. - Current topic in photovoltaics, Ed. T.J. Courts, J.D. Meakin, London, 1985
332. A.N. Vasiliev, V.V. Mihailin, Vvedenie v spektroskopiu tverdogo tela, Moscova, 1987
333. A. Rose, Concepts in photoconductivity an allied problems, London, 1963
334. J.C. Phillips, The fundamental optical spectra of solids, London, 1967
335. J. Auth, a.o., Photoelektrische erscheinunge, Berlin, 1977
336. Iu.I. Ravici, fotomagnitnîi efect v poluprovodnikah, Moscova, 1967
337. A.L. Mikaelian, i.d., Opticeskie generatorî na tviordom tele, Moscova, 1967
338. J.M. Ziman, Electronsand fonons, 1960
339. - Fiziceskîi ențiklopedicesckîi slovari, Moscova, 1983
340. - Fiziceskaia ențiklopedia, vol. I (1988), II (1990), III (1992), IV (1994)

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

341. - Tablitî fiziceskih velicin (Tabele cu valori ale mărimilor fizice ale substanțelor). Moscova. 1976
342. - American Institute of Physics Handbook. ed. II. N.Y..1972
343. R.A. Laudise. The growth of single crystals. New Jersey. 1970
344. R.I.. Parker. Crystal growth mechanisms energetics. kinetics and transport. London. 1970
345. - Crystal growth. International Conference on Crystal Growth. Boston. 20 - 24 June 1966. Ed. H. Steffen Peiser. London. Paris. 1967
346. - The art and science of growing crystals. Ed. J.J. Gilman. Lomdon. 1967
347. J.P. Hirth. G.M. Pound. Isparenie i kondensația. 1966
348. J.P. Hirth. Elementarnie proțesî rosta kristalov. 1959
349. R. Kiffer. F. Benesovski. Hartmetalle. Wien. 1970
350. K. Schubert. Kristalstrukturen zweikomeomponentiger phasen. Heidelberg. 1964
351. - Kristalizația i fazoviie perehodî.Minsk. 1962
352. G.B. Bokii. Kristalohimia. ed. III. Moscova. 1971
353. C.H. Bunn. Crystals. London. 1964
354. A.B. Subnikov. V.F. Parvov. Zarojdenie i rost kristalov. Moscova. 1969
355. I.P. Bazarov. Statisticeskaia teoria kristalicceskovo sostoiania. Moscova. 1972
356. I.A. Kitaigorodskii. Poriadok i besporiadok v mire atomov. Moscova. 1966
357. - Viraesivanie monoeristalov. Moscova. 1970 (traducere din lb. franceză)
358. J. Zemann. Kristallchemie. Berlin. 1966
359. P.M. Zorkii. Arhitektura kristalov. 1968
360. A.G. Haciaturian. Teoria fazovîh prevrascenii i struktura tverdîh rostvorov. Moscova. 1974
361. E.V. Homskii. ș.a.. Kristalizația i fizikohimiceskie stvoistva kristalicceskih vesteesvî. Moscova. 1969
362. - Crystal growth. Theory and tehniques. Ed. C.H.L. Goodman. vol. I (1974). II (1978). London
363. Shang - Keng Ma. Modern theory critical of phenomena. London. 1976
364. - Kristalizația i fazoviie prevrascenia. Minsk. 1971
365. V.V. Scorcelletti. Teoreticeskie osnovî korozii metalov. Sankt Petersburg.

BCU "AL. I. CUZA" IAȘI UNIVERSITY LIBRARY

1973
366. Iu. M. Gufan, Strukturnîie fazovîe perehod, Moscova, 1982
367. Ia. I. Gerasemov, V.A. Geiderih, Termodinamika rostvorov, 1980
368. W. D. Lawson, S. Nielsen, Preparation of single cristals, London, 1958
369. W. C. Winegard, An introduction of solidification of metals, London, 1964
370. A. Guinier, Heterogeneities in solids solutions, London, 1959
371. R.F. Strickland - Constable, Kinetics and mechanisms of crystallisation, London, 1968
372. Protessî realnogo kristaloobrazovania, Ed. N.B. Belov, Moscova, 1977
373. O.G. Kozlova, Rost kristalov, Moscova, 1967
374. T.G. Petrov, i.d., Virascivanie kristalov iz rastvorov, Sankt Petersburg, 1967
375. A.R. Verma, Crystal growth and dislocation, London, 1953
376. - Handbook of thin film technology, Ed. L.I. Maissell, R. Glang, 1970.
377. A. Missenard, Conductivité theorique de solides, liquides, gas et leurs mélanges, 1965

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. I. Nicolaescu
C. Belei B. Crețu L. Chelaru L. Lungu

FIZICA CORPULUI SOLID

Probleme rezolvate

12667

EDITURA EUROPRODUCT
2001

UAIC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
FIZICA
III 12667

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. I. Nicolaescu
C. Belei B. Crețu L. Chelaru L. Lungu

FIZICA CORPULUI SOLID

Structura cristalină. Legătura chimică. Creşterea cristalelor.
Proprietățile mecanice şi termice

Probleme rezolvate

134393
B.C.U. - IASI

EDITURA EUROPRODUCT
2001

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Editura & Tipografia EUROPRODUCT
PITEŞTI 2001
ISBN : 973-97809-5-4

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

		Enunțuri	Rezolvări
I.	Structura și geometria cristalină. Simetria proprietăților fizice	1	34
II.	Microscopia optică și electronică. Difracția radiațiilor X, a electronilor și neutronilor	8	79
III.	Energia rețelei cristaline. Legătura chimică	16	118
IV.	Defecte structurale. Difuzia în corpul solid	19	128
V.	Soluții solide. Tranziții de fază. Creșterea cristalelor	22	142
VI.	Proprietățile elastice și neelastice ale corpurilor solide	27	176
VII.	Proprietățile termice ale corpurilor solide	30	194
Anexe			218
Bibliografie			224

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Cartea de față vine în sprijinul profesorilor, studenților și elevilor interesați să adâncească și să-și lărgească orizontul în acest domeniu de avangardă al fizicii moderne, cu aplicațiile cele mai spectaculoase în știință, tehnică, medicină, ș.a. În acest scop, am considerat utilă rezolvarea detaliată a problemelor.

Această culegere de probleme are la bază experiența proprie a autorilor ca și o vastă bibliografie, care permite cititorului să aprofundeze subiectele de interes. Față de alte cărți de acest gen, cartea de față conține un ansamblu larg de subiecte și a fost scrisă din dorința expresă de a îmbogăți literatura de specialitate în domeniu.

Pentru indicarea problemelor și figurilor s-au folosit notații de tipul următor: II.42.5 (cap. II, prob. 42, fig. 5).

Aducem cele mai alese mulțumiri referenților cărții de față: Acad. V. Canțer, Prof. dr. I. Andronic de la Universitatea din Chișinău pentru sugestiile și observațiile lor pertinente.

Mulțumim anticipat cititorilor care ne vor comunica observațiile și sugestiile lor, susceptibile de a îmbunătăți conținutul prezentei culegeri.

Autorii

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL I

STRUCTURA ŞI GEOMETRIA CRISTALINĂ. SIMETRIA PROPRIETĂŢILOR FIZICE

1. Să se găsească numărul atomilor de aluminiu din unitatea de volum, dacă se cunoaşte densitatea acestui material $\rho = 2{,}7 \cdot 10^3$ kg/m^3, masa atomică şi numărul lui Avogadro.
2. Considerăm un sistem de bile sferice, rigide şi identice. Fiecare bilă este astfel împachetată în strat încât să fie înconjurată de 6 bile (vecinii cei mai apropiaţi de bila dată – fig. I.2.1). Între aceste bile se formează intervale libere, goluri de tip B şi C. Următorul strat se suprapune peste precedentul, astfel ca bilele sale să fie dispuse deasupra intervalelor B sau C. Bilele celui de al doilea strat sunt aşezate deasupra intervalelor B din stratul de jos, cel de-al treilea strat este aşezat deasupra intervalelor de tip C. Al patrulea strat repetă pe primul. Se cere să se determine baza celulei, numărul de coordinaţie (numărul vecinilor celor mai apropiaţi care înconjură fiecare bilă) şi coeficientul de împachetare sau de compactitate. Se cere acelaşi lucru pentru o structură formată din strat dublu, când al treilea strat repetă pe primul.

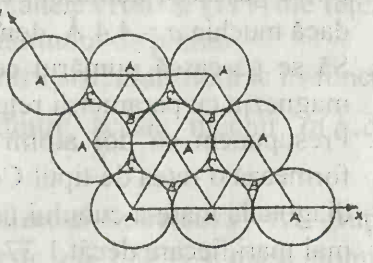


Fig. I.2.1

3. Să se găsească valoarea numărului de noduri (reticule) într-o celulă cubică simplă (cs), cubică centrată în volum (cvc), centrată pe feţe (cfc) şi o celulă hexagonal compactă (hc).
4. Celula primitivă cubică (cs) este alcătuită din sfere identice rigide de rază R cu muchia cubului $a = 2R$. Să se arate că partea ocupată de aceste sfere din volumul celulei unitate este egală cu $\pi/6 = 0{,}523$. Ştiind că atomii aşezaţi pe diagonala spaţială (cvc) sunt tangenţi între ei, să se arate că partea de volum ocupată din celulă este egală cu $\pi\sqrt{3}/8 = 0{,}68$ din volumul celulei. Acelaşi lucru se cere pentru reţelele cfc şi hexagonală.
5. Să se determine raza maximă r a atomilor care pot fi repartizaţi în golurile (interstiţiile) octaedrice şi tetraedrice obţinute la împachetările compacte ale sferelor identice, în reţelele cfc, cvc şi hc.
6. Să se determine numărul atomilor din interiorul celulei unitate (elementară) a materialului α-Fe, care cristalizează în sistemul cubic. Se dă lungimea

muchiei cubului a = 2,86 Å, masa atomică A = 56, densitatea $\rho_m = 7{,}8 \cdot 10^3$ kg/m^3 şi unitatea atomică de masă 1u = $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ kg.

7. Să se arate că în reţeaua cristalină cfc, printre nodurile vecine, întotdeauna există o grupă formată din trei noduri, care alcătuiesc vârfurile unui triunghi echilateral.
8. Majoritatea metalelor au reţea tip cvc sau cfc. S-a constatat că la trecerea de la o structură la alta se schimbă uşor volumul. Admiţând că în astfel de tranziţii volumul nu se schimbă, să se găsească raportul d_1/d_2, unde d_1 şi d_2 sunt cele mai mici distanţe dintre atomi în reţelele cfc, respectiv cvc.
9. Să se exprime volumul unei celule unitate (elementară) în funcţie de raza unor sfere identice, care formează împachetări compacte pentru reţelele cvc, cfc şi hc.
10. Să se arate că pentru reţeaua ideală hexagonală a structurilor cristaline cu împachetare compactă (hc), raportul c/a = $\sqrt{8/3}$ = 1,633.
11. Să se găsească numărul celulelor unitate din unitatea de volum în aluminiu, dacă muchia a = 4,4 Å, densitatea ρ = 2,7 g/cm^3 şi masa atomică A = 27.
12. Să se găsească numărul celulelor elementare dintr-un cm^3 al cristalului de magneziu cu parametrii reţelei a = 3,2 Å şi c = 5,2 Å.
13. Presupunem că doi atomi cu razele r_a şi r_b, care reprezintă sfere rigide, formează o reţea de tipul CsCl. Să se arate că în acest caz atomii aşezaţi după diagonala mare a cubului nu sunt tangenţi, dacă raporturile r_a/r_b sau r_b/r_a sunt mai mari fiecare decât 1,37.
14. Să se găsească baza complexă a unei combinaţii de tip AB (NaCl), care se caracterizează printr-o celulă elementară cubică.
15. Să se determine segmentele pe care le taie planul (213) pe axele de coordonate.
16. Să se găsească indicii Miller ai planului cristalin care trece prin punctele de coordonate [[200]],[[010]] şi [[001]]. Reţeaua se consideră primitivă.
17. Să se găsească indicii planului care trece prin nodurile reticulare ale reţelei cristaline cu coordonatele 4, 6, 5, dacă parametrii reţelei sunt egali cu a = 2, b = 3, c = 5.
18. Să se găsească indicii unei direcţii cristaline (dreaptă) care trece prin punctele de coordonate [[100]] şi [[001]] ale unei reţele primitive.
19. Sunt date feţele, planele cristaline cu indicii Miller (212) şi (110). Să se găsească indicii direcţiei [uvw] obţinute prin intersecţia celor două plane cristaline.
20. Se dau muchiile [23 $\bar{1}$], [102]. Să se găsească indicii planului cristalin format de aceste două direcţii.

21. Să se arate că planul cristalin (*hkl*) şi direcţia [*hkl*] de aceiaşi indici în cristalele cubice sunt perpendiculare, iar în cristalele rombice, în general, nu sunt perpendiculare.
22. Să se verifice dacă planele $(\bar{1}10)$; $(\bar{2}11)$; $(\bar{3}12)$ şi $(11\bar{3})$ ale cristalului cubic aparţin aceleiaşi axe de zonă. Dacă o parte a planelor aparţin unei axe de zonă, atunci să se indice care sunt aceste plane şi care sunt indicii acestei axe de zonă. Să se arate indicii comuni oarecare ai acestei axe de zonă.
23. Să se stabilească legătura dintre indicii Miller şi indicii Bravais-Miller *h*, *k*, *i*, *l* folosiţi în sistemul hexagonal de coordonate.
24. Să se indice vectorii $\vec{r}_{111}$, $\vec{r}_{110}$ şi $\vec{r}_{112}$ în reţeaua cfc şi să se găsească lungimile lor în funcţie de lungimea muchiei cubului *a*.
25. Să se indice toate planele care intră în:
    1) forma {111} a cristalelor cubice;
    2) forma {0001} a cristalelor hexagonale;
    3) forma {100} a cristalelor tetragonale.
26. Să se găsească numărul atomilor pe 1 mm^2 în planele (100) şi (111) ale reţelei cfc a plumbului, dacă $2R = 3{,}499$ Å (R – raza atomului de plumb).
27. Să se calculeze volumul celulei elementare pentru sistemul triclinic în funcţie de muchiile celulei $\vec{a},\vec{b},\vec{c}$ şi unghiurile dintre aceste muchii $\alpha(\vec{b},\vec{c})$, $\beta(\vec{a},\vec{c})$, şi $\gamma(\vec{a},\vec{b})$.
28. Fierul (α-Fe) la temperatură normală, cristalizează în reţeaua cvc, grupul spaţial Im3m. Dacă parametrul reţelei cubice este $a = 2{,}86$ Å şi masa atomică $A = 55{,}85$, să se determine:
    1) numărul de coordinaţie;
    2) planele {*hkl*} cu cea mai mare densitate atomică şi densitatea atomilor pe aceste plane (numărul de atomi pe unitatea de suprafaţă);
    3) direcţiile <*uvw*> de cea mai mare densitate atomică şi densitatea pe această direcţie (numărul de atomi pe unitatea de lungime);
    4) coordonatele atomilor din centrul celulei elementare [[*uvw*]] sau centrul feţei superioare dacă este cazul;
    5) distanţa interatomică minimă.
29. Folosind datele din problema precedentă să se determine pentru α-Fe:
    1) raza atomică şi să se compare cu razele atomilor date în anexele A_1,A_2, A_3, unde r_m (raza metalică), r_c (raza covalentă), r_i (raza ionică) care formează legătura chimică metalică, covalentă şi ionică;
    2) unghiurile formate de legăturile interatomice;
    3) dimensiunea, raza *r* a unui gol octaedric şi numărul acestor goluri;
    4) dimensiunea, raza *r* a unui gol tetraedric şi numărul acestor goluri;
    5) volumul unui atom;

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

6) numărul de atomi din celulă.

30. Dacă densitatea fierului (α-Fe) determinată experimental este egală cu $\rho = 7.87$ g/cm^3 să se determine:
    1) densitatea teoretică;
    2) eroarea relativă ε % la determinarea densității considerând atomii sfere rigide;
    3) volumul unui atom gram;
    4) volumul unui atom;
    5) masa unui atom;
    6) numărul de atomi pe 1 cm^3;
    7) numărul de atomi dintr-un gram.
31. Cuprul cristalizează în sistemul cubic, are rețea cfc și aparține grupului spațial Fm3m. Dacă parametrul rețelei cubice este a = 3,608 Å și masa atomică A = 63.54. să se rezolve aceleași chestiuni cerute în problema 28.
32. Având în vedere datele problemei precedente, să se răspundă la aceleași întrebări date în problema 29.
33. Dacă densitatea cuprului determinată experimental este egală cu ρ = 8.96 g/cm^3, să se rezolve aceleași chestiuni ca în problema 30.
34. Magneziul ce cristalizează în sistemul hexagonal are rețea hexagonală compactă (hc) și aparține grupului spațial C_{6h}^4. Dacă parametrii rețelei sunt a = 3.2028 Å, c = 5.1928 Å, masa atomică A = 24.32 și densitatea ρ = 1.74 g/cm^3, să se determine aceleași mărimi ca în problema 28.
35. Având în vedere datele problemei precedente să se răspundă la aceleași întrebări date în problema 29.
36. Dacă densitatea magneziului determinată experimental este egală cu ρ = 1.74 g/cm^3 să se răspundă la aceleași chestiuni ca în problema 30.
37. Germaniul cristalizează în sistemul cubic și are o rețea de tipul diamantului cu constanta a = 5.658 Å și masa atomică A = 72.6. Să se determine aceleași mărimi ca în problema 28.
38. Având în vedere datele problemei de mai sus, să se rezolve chestiunile 1, 2, 5, 6 de la problema 29 și chestiunile date în problema 30, dacă densitatea experimentală a germaniului este egală cu ρ = 5,3234 g/cm^3.
39. Știind că între vectorii translației primitive din rețeaua directă $\vec{a}_i$ și vectorii rețelei primitive reciproce $\vec{b}_k$ există relația lui Gibbs

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_k = \delta_{ik} = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k \end{cases}$$

BCU CLUJ "LUCIAN BLAGA" UNIVERSITY LIBRARY

să se arate că în acest caz vectorul $\vec{b}_1$ al rețelei reciproce este dat de expresia $\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_a}$, unde V_a este volumul celulei primitive în spațiul cristalin direct.Expresii asemănătoare se pot stabili și pentru vectorii $\vec{b}_2$ și $\vec{b}_3$.

40. Să se găsească unghiurile α', β' și γ' dintre axele rețelei reciproce formată de vectorii $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ în care $\alpha' = \sphericalangle(\vec{b}_2, \vec{b}_3)$, $\beta' = \sphericalangle(\vec{b}_1, \vec{b}_3)$ și $\gamma' = \sphericalangle(\vec{b}_1, \vec{b}_2)$ în funcție de unghiurile α, β și γ din rețeaua directă cristalină.
41. Să se găsească legătura dintre volumul celulei unitate în spațiul cristalin numit și direct V_a și volumul celulei unitate în spațiul reciproc V_b.
42. Să se arate că distanța minimă dintre planele cristaline, care aparțin familiei de plane de indici Miller $\{hkl\}$, este egală cu inversul lungimii vectorului reciproc $\vec{B} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ dus din originea rețelei reciproce până la punctul din spațiul reciproc cu coordonatele h, k, l, adică $\vec{B} = \frac{\vec{n}}{d_{hkl}} = \frac{1}{d_{HKL}} \cdot |\vec{n}| = n$ unde $\vec{n}$ coincide cu normala comună la familia de plane (hkl) paralele și echidistante între ele, iar n este ordinul de difracție. Prin $H = nh$, $K = nk$ respectiv $L = nl$ am notat indicii Laue.
43. Să se găsească expresia distanței interplanare în sistemul triclinic în funcție de parametrii a, b, c și de unghiurile α, β și γ dintre axele corespunzătoare.
44. Să se determine unghiul dintre planele cristaline $(h_1k_1l_1)$ și $(h_2k_2l_2)$.
45. Să se determine perioada de identitate I_{uvw} într-o rețea cristalină.
46. Să se determine unghiul dintre o dreaptă și un plan cristalin (hkl).
47. Să se găsească celula primitivă a celulei cubice centrate în volum (cvc) – exemplu α-Fe.
48. Să se arate că celulele multiplu primitive au volumul de n ori mai mare decât volumul celulelor primitive corespunzătoare, unde n este ordinul de multiplicitate.
49. 1) Celula elementară a unui cristal are parametrii a = 8,55 Å, b = 8,80 Å, c = 16 Å, și β = 97,50°. Să se calculeze parametrii rețelei reciproce în unități $Å^{-1}$ și adimensional pentru λ = 1,54 Å.

2) Celula elementară a unui cristal triclinic are parametrii a = 6,64 Å, b = 8,31 Å, c = 11,18 Å, α = 64°, β = 46,3°, γ = 77,4°. Să se calculeze parametrii rețelei reciproce în $Å^{-1}$.

3) Să se repete calculele de la punctul 2) dacă γ = 180° – 77.4° = 102.6°.
50. Să se determine vectorii rețelei reciproce pentru celula hexagonală a magneziului, ai cărei parametri sunt dați în problema 12.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

51. Să se găsească parametrii cristalini ai noii rețele rezultate la transformarea celulei elementare cubice în celulă hexagonală.
52. Să se găsească expresia volumului celulei elementare rezultată la transformarea axelor cristalografice din problema 51.
53. Un cristal din sistemul monoclinic are celula de tip I cu baza de coordonate 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2. Să se transforme această celulă într-o celulă cu baza centrată a aceluiași sistem. Să se găsească transformarea corespunzătoare a axelor și indicilor Miller.
54. Datorită comodității folosirii sistemului de referință ortogonal, adesea celula hexagonală (H) este transformată în celulă hexagonală ortogonală (O). Să se găsească condițiile transformării axelor și indicilor.
55. Celulele hexagonală și romboedrică sunt legate între ele. Să se determine condițiile transformării axelor și indiciilor la trecerea de la celula hexagonală de tip P la cea romboedrică.
56. Să se determine condițiile transformării axelor și indiciilor la trecerea de la celula romboedrică P la celula hexagonală.
57. Să se determine tipul rețelei Bravais pentru câteva structuri care au baza de coordonate:
    1) 0, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2;
    2) 1/4, 1/4, 3/4; 1/4, 3/4, 1/4; 3/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4;
    3)Atomii
        a)1/2, 0.0; 0,1/2, 1/2;
        b)0, 0,1/2 ; 1/2, 1/2, 1/2, 0.
58. Structura Cu_2O se caracterizează prin celula cubică cu baza de coordonate
    Cu: 1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 3/4; 3/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 1/4;
    O: 0.0.0; 1/2, 1/2, 1/2. Să se determine tipul rețelei Bravais.
59. Structura würtzitului (ZnS) este caracterizată prin celula hexagonală cu baza de coordonate:
    Zn: 1/3, 2/3, 0; 2/3, 1/3, 1/2;
    S: 1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, 1/2 + z unde $z = 3/8$.
    Să se determine elementele de bază ale simetriei acestui cristal și grupului său spațial.
60. Să se găsească numărul componentelor independente ale unui tensor simetric de rangul doi T_{ij} dacă cristalul care posedă proprietatea T_{ij}, de exemplu tensorul constantelor dielectrice, are ca element de simetrie o axă de rotație de ordinul 2 orientată după x_3.
61. Să se afle numărul componentelor diferite de 0 ale tensorului polarizabilității electrice α_{ij}, dacă proba cristalină posedă două axe de simetrie de rotație de ordinul doi paralele cu x_1 și x_2.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

62. Să se găsească componentele diferite de zero ale unui vector $\vec{V}$ care descrie proprietatea unui cristal ce prezintă o axă de simetrie de ordinul 6 paralelă cu x_3, folosind principiul lui Neumann.
63. Să se găsească componentele diferite de zero ale modulelor de elasticitate a unui cristal, care posedă ca element de simetrie o axă de ordinul 4.
64. Să se aplice metoda verificării directe a lui Fumi (1952) pentru găsirea tuturor componentelor diferite de zero ale tensorului de elasticitate C_{ijkl} care posedă simetria D_4 (422).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL II
MICROSCOPIA OPTICĂ ŞI ELECTRONICĂ. DIFRACŢIA RADIAŢIILOR X, A ELECTRONILOR ŞI NEUTRONILOR

1. Dacă M este grosismentul unui microscop metalografic şi n_m numărul mediu de dislocaţii pe unitatea de suprafaţă, socotite pe diferite porţiuni ale şlifului (suprafeţele alese au formă de pătrat) în câmpul vizual al microscopului, să se arate că în acest caz este valabilă relaţia $n = \frac{n_m M^2}{S}$, unde S este suprafaţa şlifului observată prin microscop, iar n numărul de dislocaţii pe unitatea de suprafaţă a eşantionului.
2. Să se arate care este densitatea maximă a dislocaţiilor n/cm^2 (n reprezintă numărul de dislocaţii pe 1 cm^2) adică numărul dislocaţiilor care au capetele ieşite pe suprafaţa studiată a eşantionului, ce poate fi măsurată cu ajutorul microscopului metalografic (microscop optic) dacă distanţa minimă de rezoluţie a unui asemenea instrument optic este de 2000 Å.
3. La determinarea dimensiunilor grăunţilor se aplică scara etalon americană ASTM (American Society Testing for Materials). Conform acestui standard punctajul (numărul sau indicele) grăuntelui N este legat de numărul n al grăunţilor observaţi pe suprafaţa de 1 ţol^2 (1 m = 39,37 ţoli USA) la grosismentul de 100 X prin relaţia $n = 2^{N-1}$. Ştiind că numărul grăuntelui pe scara ASTM este 7, să se determine suprafaţa medie a unui grăunte observat pe suprafaţa polizată a probei.
4. În problema precedentă s-a găsit că pe 1 mm^2 revin 1024 de grăunţi, adică 32 de grăunţi pe mm. Presupunând grăuntele de forma unui cub, să se determine suprafaţa graniţelor grăunţilor în 1 mm^3 de oţel.
5. În cercetările prin microscopia electronică a suprafeţei, numărul dislocaţiilor observate sub forma figurilor de atac (gropiţe rezultate în urma coroziunii selective) este de $0{,}22 \cdot 10^{11}$ dislocaţii pe 1 cm^2 al suprafeţei eşantionului. Să se calculeze valoarea energiei de deformare pe 1 cm^3.
6. Între două plăci paralele orizontale, aflate la distanţa d, se menţine un câmp electric constant de 10 kV/m. Placa superioară este încărcată pozitiv. Un electron cu energia iniţială de 100 eV este injectat în câmpul electric sub un unghi de 30° faţă de placa inferioară. Electronul ciocneşte placa superioară la distanţa de 20 mm faţă de punctul de injecţie socotită pe orizontală. Să se calculeze:

   1) a) timpul de mişcare al electronului;
      b) distanţa dintre plăci:

c) viteza finală a electronului;

d) energia cedată de electron la ciocnirea sa cu plăcuța superioară.

2) Polaritatea plăcuței se schimbă. Să se determine:

a) înălțimea maximă la care se ridică electronul;

b) distanța pe orizontală la care electronul ciocnește plăcuța inferioară;

c) tipul de mișcare a electronului, dacă distanța dintre plăci este constantă și egală cu cea determinată la punctul 1.

7. Să se deducă expresia sensibilității deviației electrostatice a unui tub cinescop, dacă diferența de potențial dintre catod și anod este de 2 kV. Sistemul de deviație este alcătuit dintr-o pereche de plăcuțe paralele de lungime l = 20 mm cu distanța dintre ele de 5 mm. Distanța D măsurată din mijlocul plăcuțelor până la ecran este de 0,25 mm. La ce frecvență a tensiunii variabile, sensibilitatea la deviație este egală cu zero?

8. Să se arate că un electron care intersectează sub unghiul θ liniile de forță magnetică, le va intersecta din nou după ce acesta a parcurs distanța egală cu $\frac{2\pi mv\cos\theta}{eB}$, unde v este viteza electronului, B densitatea fluxului magnetic omogen și e sarcina electronului.

Să se calculeze timpul după care electronul aflat în poziția de repaus parcurge distanța l = 10 mm, dacă diferența de potențial aplicată pe această distanță este egală cu:

1) tensiunea constantă U = 100 V;

2) tensiunea sinusoidală cu amplitudinea de 25 V și frecvența de 3 MHz.

Se presupune că în ambele cazuri gradientul de potențial este o mărime constantă, iar în cazul b) electronul se găsește în repaus în momentul când tensiunea aplicată este egală cu zero.

9. Să se găsească expresia coeficientului masic σ_m de împrăștiere a radiațiilor X.

10. Combinația NiAs se caracterizează prin celula hexagonală grupul spațial C6/mmc=$D^4$6h.

Baza Ni(a): (0, 0, 0); (0, 0, 1/2).

As(c): (1/3, 2/3, 1/4); (2/3, 1/3, 3/4).

Să se determine valorile tipice ale amplitudinii de structură de tipul arseniurii de nichel.

11. Rutilul este una din modificațiile combinației chimice TiO_2 care posedă grupul spațial: $P4_2/mnm = D_{nh}^{14}$ și are baza:

Ti (a): (0,0,0); (1/2, 1/2, 1/2);

O (f): (x, x, 0); ($\bar{x}$, $\bar{x}$, 0); (1/2 + x, 1/2 – x,1/2); (1/2 – x, 1/2 + x, 1/2), unde $x \approx 0{,}33$. Să se determine valorile factorului de structura F și legile de extincție.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

12. Să se determine intensitatea relativă a radiațiilor X difractate de planele rețelei cvc ale CsCl, care are baza Cs (0, 0, 0) și Cl (1/2, 1/2, 1/2). Să se găsească valorile intensității razelor împrăștiate de planele cristaline {100} și {111}, dacă factorii atomici ai celor două elemente sunt egali cu numerele atomice, adică $f_1 = Z_{Cs} = 55$ și $f_2 = Z_{Cl} = 17$.
13. Dacă se notează cu A, B, C parametrii celulei magnetice și cu H, K, L indicii planelor magnetice, să se găsească pentru câteva structuri magnetice simple expresiile amplitudinilor de structură nucleară și magnetică, ca și legile de extincție. Să se rezolve această problemă pentru structurile:
    1) $A = B = C = a = b = c$ și b în (0, 0, 0); +p în (0, 0, 0).
    2) $A = B = a = b$, $C = 20$ (structură tip A).
    b în (0, 0, 0), (0, 0, 1/2); +p în (0, 0, 0), –p în (0, 0, 1/2).
    3) $A = 2a$, $B = 2b$, $C = c$ (structură tip C).
    b în (0, 0, 0), (1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (1/2, 1/2, 0); +p în (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0); –p în (1/2, 0, 0), (1/2, 1/2, 0).
    4) $A = B = C = 2a = 2b = 2c$ (structură tip C).
    b în (0, 0, 0) ↻, (1/2, 0, 0) ↻, (1/2, 1/2, 0) ↻, (1/2, 1/2, 1/2) ↻.
    +p în (0, 0, 0) ↻, (1/2, 1/2, 0) ↻;
    –p în (1/2, 0, 0) ↻, (1/2, 1/2, 1/2).
    5) $A = B = C = a = b = c$.
    b în (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2); +p în (0, 0, 0);
    –p în (1/2, 1/2, 1/2).
14. Cunoscând perioadele celulei chimice (a, b, c) și ale celulei magnetice (A, B, C) pentru cele cinci structuri magnetice date în problema precedentă, să se găsească raportul volumelor V_m/V_c (V_m - volumul celulei magnetice, $V_c = V_a$ - volumul celulei chimice).
15. Să se găsească expresia diferenței de fază $\Delta\varphi_j$ dintre radiațiile (raze X, raze electronice, raze neutronice etc.) împrăștiate de atomul j și atomul situat în originea celulei cristaline unitate $j = 1$.
16. Să se calculeze eroarea sistematică fizică $\Delta\theta$ cauzată de absorbția razelor X în eșantionul sub forma de coloană cilindrică, fir metalic sau pudră fixată pe un fir de sticlă lipsit de structură cristalină în metoda Debye-Scherrer.
17. Să se găsească care sunt cele mai mici distanțe interplanare puse în evidență prin difracția radiațiilor X, dacă se folosesc anozii de molibden K_α (λ = 0.7107 Å), cupru K_α(λ = 1,5418 Å), fier K_α(λ = 1.9373 Å) și crom K_α(λ = 2.2909 Å). Să se reprezinte grafic funcția $\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$, unde $d = \frac{d_{hkl}}{n}$ ia valori între 0 și 10 Å. Să se indice concluziile practice.

18. Să se găsească grosimea minimă t a unui strat subțire din aluminiu, dacă coeficientul masic de absorbție μ/ρ, pentru radiația CuK_α este egal cu 48,6 cm^2, densitatea $\rho = 2,7$ g/cm^3 și unghiul de difracție $\theta = 30°$.
19. Prima linie pe o debyegramă a cuprului corespunde planelor cristaline (111) și se găsește față de fasciculul incident la distanța de 43 mm. Se cere să se determine:
    a) perioada rețelei a dacă radiația incidentă a cuprului are $\lambda = 1,54$ Å și diametrul camerei este de 57,3 mm;
    b) cu cât este egală raza atomului de cupru.
20. O radiație CuK_α ($\lambda = 1,537$ Å) cade pe planul cristalin (111) al rețelei de aluminiu sub un unghi de 19,2° și formează maxim de difracție. Să se găsească numărul lui Avogadro, știind că aluminiul are rețea cfc, masa atomică 26,98 iar densitatea 2699 kg/m^3.
21. Care este numărul maxim de linii care pot să apară pe röentgenograma obținută de la o substanță care are o rețea primitivă cu parametrul $a = 2,86 \cdot 10^{-8}$ cm, dacă radiația de studiu este CoK_α ($\lambda = 1,789$ Å).
22. Pe debyegrama unui cristal cubic înregistrată cu radiația CuK_α ($\lambda = 1,542$ Å) se obțin următoarele maxime corespunzătoare unghiurilor de difracție θ: 12,3°; 14,1°; 20,2°; 24,0°; 25,1°; 32,2° și 33,1°.
    a) să se indexeze aceste linii;
    b) să se determine tipul rețelei și să se calculeze lungimea muchiei cubului. Densitatea acestei substanțe $\rho = 8,31 g/cm^3$, masa moleculară $M = 312$.
    c) să se găsească numărul unităților moleculare în celula unitate dacă unitatea atomică de masă $1u = 1,66 \cdot 10^{-24}$ g.
23. Röentgenograma unei pulberi metalice se înregistrează cu radiația MoK_α ($\lambda = 0,7107$ Å) într-o cameră Debye-Scherrer. Primele șase linii observate corespund următoarelor unghiuri θ: 7,35°; 7,82°; 8,33°; 10,7°; 12,8° și 13,9°.
    a) Să se determine tipul rețelei și să se indexeze maximele respective.
    b) Să se calculeze masa atomică, dacă densitatea substanței este de 1,74 g/cm^3.
24. Care trebuie să fie diametrul camerei pentru a separa liniile zincului $11\bar{2}0$ și $10\bar{1}3$ obținute cu radiația CuK_α? Lățimea liniei pe debyegramă este de 0,3 mm. Pentru a rezolva liniile, distanța dintre ele trebuie să fie mai mare decât lățimea liniei. Parametrii celulei elementare a zincului sunt $a = 2,664$ Å și $c = 4,946$ Å.
25. a) Să se calculeze unghiul Bragg θ pentru linia (300) pe debyegrama piritei FeS_2 (sistemul cubic $a = 5,42$ Å) înregistrată cu radiația FeK_α. Cum se

explică faptul că linia de mai sus apare numai dacă radiația FeK_α este nefiltrată (K_α $\lambda = 1,937$ Å, K_β $\lambda = 1,757$ Å)?

b) Care este valoarea minimă a unghiului Bragg pentru care este rezolvat dubletul CuK_α dacă debyegrama unei substanțe oarecare este înregistrată într-o cameră obișnuită de diametru 6 cm? Se consideră că lărgimea liniei este 0.03 cm. iar pentru rezolvarea dubletului este necesar de mărit de două ori distanța de rezoluție ($CuK_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,5405$ Å, $CuK_{\alpha 2}$ $\lambda = 1,5443$ Å).

26. Celula elementară a difenilului (C_6H_5-C_6H_5) are parametrii $a = 8.24$ Å, $b = 5.75$ Å, $c = 9.51$ Å, $\beta = 94.5°$.

Să se găsească numărul moleculelor în celula elementară dacă densitatea $\rho = 1.16 \cdot 10^3$ kg/m^3.Se știe că apar extincțiile sistematice ($h0l$) pentru $h = (2n + 1)$ și $0k0$ pentru $k = 2n + 1$.

Să se găsească grupul spațial al cristalului. Ce concluzii se pot trage asupra grupului spațial al moleculei și asupra poziției acesteia în celula elementară?

27. Ce fel de radiație trebuie să folosim pentru studiul prin difracție de radiații X a unui aliaj alcătuit din 50% Fe și 50% Cr?
28. Să se determine coeficientul dilatației termice a unui material ce aparține sistemului cubic din röentgenogramele înregistrate la două temperaturi t_1 și t_2 ale eșantionului.
29. Din studiul röentgenografic al oțelului deformat s-a găsit că variația relativă a parametrilor rețelei este egală cu 0.02%. Să se determine cu cât este egală tensiunea internă în oțel. dacă modulul Young $E = 21 \cdot 10^3$ kgf/mm^2 și coeficientul Poisson este 0.28.
30. Lauegrama aluminiului ($a = 4,049$ Å) se obține într-o cameră plană cu distanța de la eșantion până la peliculă $D = 40$ mm. la tensiunea de 50kV. Reflexul (113) se găsește la distanța $S_1 = 11.8$ mm față de urma fasciculului incident. iar reflexul (211) la distanța $S_2 = 17$ mm. Să se determine ordinele de difracție și până la ce valoare trebuie să se micșoreze tensiunea. pentru a dispare una din cele două pete.
31. Röentgenograma de rotație sau de oscilație poate fi ușor calculată cu ajutorul rețelei Bernal (rețele cu valori constante ale mărimilor $\xi\lambda$ și $\zeta\lambda$). Să se găsească ecuațiile care permit să se construiască o astfel de rețea pentru pelicula cilindrică de rază R. Se consideră că fasciculul incident este perpendicular pe axa de rotație a cristalului. care coincide cu axa peliculei cilindrice.
32. Se înregistrează o röentgenogramă de rotație a unei substanțe ce aparține sistemului tetragonal. Radiația folosită la înregistrare are $\lambda = 1.542$ Å iar fasciculul cade perpendicular pe axa de rotație a camerei. care este orientată după axa cristalografică (c) a acestui cristal. Raza camerei este de 3 cm. iar lungimea de 10 cm. Pe linia de strat zero se văd petele de difracție la

distanțele: 0,54; 0,75; 0,8; 1,19; 1,52; 1,63; 1,71 și 1,97 cm față de pata centrală (punctul de impact al fasciculului incident cu filmul).

a) Să se indexeze petele observate în linia de strat zero și să se calculeze parametrii rețelei.

b) Să se determine distanța fiecărei linii de strat față de linia de strat zero.

3. Se dă röentgenograma de rotație a TiO_2 înregistrată cu radiația CuK_α (λ = 1,54 Å). Dacă axa de rotație coincide cu [001], atunci distanța dintre linia de strat zero și linia de strat 3 este egală cu 1,70 cm. Pe altă röentgenogramă, unde axa de rotație coincide cu direcția [111], distanța dintre linia de strat zero și a doua linie de strat este egală cu 2,10 cm. Raza camerei este de 3 cm.

Pe lauegrama înregistrată la fel, adică fasciculul incident este paralel cu [001], se constată simetria (grupul punctiform) 4mm, iar dacă fasciculul este paralel cu [100], atunci simetria lauegramei aparține clasei cristaline 2mm. Cunoscând că perioada rețelei după [100] este 3,73 Å și că densitatea probei este de 3,9 g/cm^3, să se determine:

a) tipul rețelei;

b) simetria Laue (să se indice de asemenea și alte clase cristaline posibile);

c) numărul unităților moleculare în celula elementară, dacă se cunoaște masa atomului de hidrogen $m_H = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g și masele atomice $M_O = 16$ și $M_{Ti} = 48$.

4. Un eșantion de oțel călit se studiază cu ajutorul unei camere cu diametrul $2R$ = 114,6 mm și radiația CoK_α(λ = 1,7892 Å). Pe debyegramă s-au măsurat distanțele dintre liniile debyegramei și urma fasciculului incident și s-au găsit valorile: l = 15,3; 52,8; 73,1; 78,0; 96,1; 99,6; 120,2; 125,8 cm.

Se știe că parametrii a și c ai celulei tetragonale ai martensitei sunt legați de conținutul de carbon prin relațiile:

$$a = 2{,}861 - 0{,}015p;\ c = 2{,}861 + 0{,}118p,$$

unde a și c sunt dați în unități kX iar p este conținutul masic de carbon în procente. Se cere să se determine conținutul de carbon în martensită.

5. Să se construiască texturograma "teoretică" pentru un fir de wolfram cu axa texturii orientată după <110>. Röentgenograma acestei texturi a fost obținută cu ajutorul unei camere speciale și cu radiația AgK_α (λ = 0,56 Å). Distanța eșantion-peliculă D = 40mm. Pentru wolfram a = 3,165 Å. Construirea texturogramei se va limita la primele cinci inele ale debyegramei.

6. Să se stabilească că o radiație perturbatoare dă dubletul α cu liniile ce apar sub unghiurile Bragg 73,084° și 73,595°. Care este această radiație?

7. Să se explice care este deosebirea dintre imaginea de difracție electronică obținută pe o pătură subțire policristalină și o imagine de difracție a luminii obținută pe o fantă circulară.

38. Să se găsească condiția pe care trebuie să o îndeplinească o rază electronică pentru a ieşi din cristal.
39. Un fascicul paralel de electroni cu energia 25 eV cade pe o pătură subțire policristalină de metal cu rețea cubică şi constantă a = 5Å. Din tabloul de difracție s-a găsit că diametrul unghiular al inelului cel mai mic este de 120°. Să se găsească adâncimea gropii de potențial pentru metalul dat.
40. Să se calculeze dimensiunile grăunților cristalini care pot fi determinate după lățimea liniei röentgenogramei şi electronogramei, admițând că röentgenograma se obține într-o cameră Debye (R = 57,3 mm) cu radiația CuK_α iar electronograma se obține la tensiunea de accelerare a electronilor U = 60 kV în electronograful cu distanța eşantion-placă L = 400 mm. Se presupune că lățimea "fizică" a liniilor pe röentgenogramă este de 0,2-2,0 mm, iar pe electronogramă 0,1-1,0 mm.
41. Să se găsească distanțele dintre perechile de linii Kicuchi luminoase şi întunecoase obținute prin microscopia electronică.
42. Se dau electronogramele punctiforme (pete), care provin de la structuri cristaline cu rețele cfc şi cvc. Să se indexeze petele de difracție, astfel ca ele să formeze şiruri succesive şi să se determine direcția fasciculului electronic incident [uvw].
43. Să se găsească energia radiațiilor X de lungime de undă λ = 1,5Å şi să se exprime această energie în MeV.
44. Să se calculeze viteza cu care electronii lovesc anticatodul unui tub de radiații X, dacă tensiunea de accelerare este U = 30 kV. Se cere de asemenea să se determine lungimea de undă a spectrului continuu de emisie λ_0.
45. Să se obțină röentgenograma unui eşantion de fier folosind radiația MoKα. Să se găsească grosimea ferestrei (filtrului) de aluminiu pentru înlăturarea radiației de fluorescență FeKα. Filtrul trebuie să micşoreze intensitatea radiației FeKα până la 1% față de valoarea inițială. Să se găsească cu cât atenuează filtrul intensitatea radiației MoKα.
46. Să se determine grosimea necesară pentru filtrul pentru radiația CoKα. Considerăm că filtrul trebuie să micşoreze radiațiile β şi α în raportul:
K_β/K_α=(1/5)-(1/600)
Să se găsească de câte ori atenuează un astfel de filtru intensitatea radiației K_α.
47. Să se determine transparența relativă pentru radiația CuKα. pentru următoarele tipuri de filtre:
a) foiță de aluminiu de grosime t = 0,02 mm;
b) foiță de beriliu de grosime t = 0,3 mm;
c) foiță de litiu de grosime t = 1,0 mm.
48. Să se determine coeficientul liniar de absorbție pentru radiația CoK_α:

a) pentru aliajul format din 30% Cu şi 70% Al (% masă), dacă densitatea acestui aliaj este $5,44 \cdot 10^3$ kg/m^3.

b) pentru combinaţia $FeCo_2O_4$ (densitatea $5,34 \cdot 10^3$ kg/m^3).

9. Să se determine valoarea τ/ρ pentru radiaţiile cu $\lambda = 1,75$ Å care trec printr-o foiţă de cupru ($Z = 29$).

0. Să se determine coeficientul de atenuare ρ a razelor X cu energia cuantelor de: 0,1, 1,0 şi 10 MeV în germaniu cu $Z = 32$, $\rho = 2,7$ g/cm^3. Lungimile de undă corespunzătoare sunt: 12,4; 2,48 şi 1,24 X (1 kX = 1,00202Å).

1. Să se calculeze grosimea foiţei de aluminiu la trecerea radiaţiei K_α a fierului, pentru ca această radiaţie să se atenueze de 10 ori faţă de radiaţia K_α a molibdenului.

2. O foiţă de aluminiu de 1mm grosime atenuează un fascicul de raze X monocromatic la 24,8% din valoarea iniţială. Să se găsească lungimea de undă a radiaţiei atenuate, dacă densitatea aluminiului este $\rho = 2,7$ g/cm^3.

3. Să se găsească raportul intensităţilor razelor X cu $\lambda = 1,5$ Å în aer, la distanţa de 4 m de o sursă care are debitul dozei sau puterea radiaţiei dozei $P = 0,8$ μR/s dacă grosimea Δ de aer pentru care doza scade la jumătate este egală cu $\Delta = 690$ mm.

4. Să se calculeze coeficienţii de absorbţie masic şi liniar ai aerului pentru radiaţia CrK_α. Se consideră că aerul este format din azot (N_2) cu concentraţia masică $c_1 = 80\%$ şi oxigen (O_2) cu concentraţia masică $c_2 = 20\%$. Să se calculeze factorul de transmisie $T = I/I_0$ pentru grosimea de 50 cm a aerului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL III
ENERGIA REȚELEI CRISTALINE. LEGĂTURA CHIMICĂ

1. O rețea cristalină ionică se formează din ioni cu sarcini $Z_1 = 4$ și $Z_2 = 1$. Să se arate că în acest caz cea mai mare probabilitate o are formarea rețelei cristaline cu numărul de coordinație 3.
2. Ionul de fluor F^- are raza de 1.33 Å. Care este raza minimă a ionului pozitiv care poate să aibă șase vecini ioni de F^-?
3. Să se găsească expresia energiei totale $U(r)$ a rețelei cristalelor ionice care conține $2N$ ioni.
4. Să se arate că energia totală a rețelei $U(r)$ corespunzătoare distanței celei mai mici de echilibru dintre ioni $r = r_0$ este de forma

$$U(r_0) = -\frac{NAe^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

unde A este o constantă pozitivă, e - sarcina electronului, N - numărul de ioni de un fel, n un număr întreg.

5. Să se calculeze constanta lui Madelung pentru un lanț liniar de ioni pozitivi și negativi așezați regulat.
6. Termenul $\frac{B}{r^n}$ din expresia $U(r) = -N\left(\frac{Ae^2}{r} - \frac{B}{r^n}\right)$ a energiei rețelei ionice, corespunzător forțelor de respingere, se înlocuiește adesea cu termenul $C\cdot\exp(-r/\rho)$ a cărui formă se poate explica teoretic. A și B sunt constante pozitive, iar N este numărul ionilor de un semn. Cu cât este egală distanța dintre vecinii cei mai apropiați $r_0 = r_0(n, \rho)$ la care cele două potențiale de respingere vor da aceleași valori ale energiei rețelei?
7. Energia potențială a unui sistem închis, alcătuit din două particule care interacționează, depinde numai de distanța r dintre particule conform legii

$$U(r) = \frac{A}{r^2} - \frac{B}{r}$$

unde A și B sunt anumite constante pozitive. Să se găsească distanța r_0 care corespunde poziției de echilibru a particulelor una față de alta și de asemenea valoarea maximă a forțelor de atracție dintre particule.

8. Din mecanica cuantică se cunoaște că distribuția sarcinii electronice în atomul de hidrogen aflat în starea de bază se exprimă astfel:

$$\rho(r) = A\exp\left(-\frac{2r}{r_1}\right)$$

BOLYAI / TEMPUS UNIVERSITY LIBRARY

unde A şi r_1 sunt constante. r - distanţa de la electron la nucleu. Se ştie că sarcina totală a electronului este egală cu $-e$. Să se arate că $A = -e/\pi r_1^3$.
Să se arate că $m > n$ în expresia energiei potenţiale a atomilor care se găsesc la distanţa r:

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m},$$

unde A şi B sunt constante pozitive.

0. O pereche de ioni bivalenţi de semne contrare se găsesc în stare de echilibru la distanţa unul faţă de altul r = 2,40 Å. Presupunând că valoarea lui n din relaţia

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{b}{r^n},$$

care dă variaţia totală a energiei la apropierea unei perechi de ioni de sarcini Z_1e şi Z_2e (e reprezintă sarcina electronului, Z numărul atomic iar b este o constantă) este egală cu 9, să se găsească energia de separare a ionilor.

1. Admiţând ca mărimile λ şi n din legea Gruneisen – Mie nu se modifică la transformările de fază, să se arate că pentru moleculele sărurilor alcaline este valabilă relaţia

$$\frac{U_g}{U_s} = \frac{r_s}{A r_g} \text{ şi } \left(\frac{r_s}{r_g}\right)^{n-1} = \frac{A_n}{A},$$

unde U_g, r_g, şi U_s, r_s sunt energiile şi distanţele moleculelor corespunzătoare stărilor de gaz şi solid, iar A constanta lui Madelung.

2. Să se calculeze valoarea lui λ din formula

$$U(r) = -\frac{Ae^2}{r} + \frac{\lambda A_n}{r^n}$$

pentru NaCl, luând n = 10, A = 6,43 şi r_0 = 2,81 Å.

3. Spaţiul dintre ionii cristalelor ionice este umplut cu un lichid cu constanta dielectrică ε. În acest caz potenţialul de respingere rămâne constant, dar forţele coulombiene se micşorează de $1/\varepsilon$ ori. Să se calculeze constanta reţelei de NaCl pentru ε = 81 şi n = 10. De câte ori se modifică energia reţelei în acest caz?

4. Cum se modifică cea mai mică distanţă de echilibru r_0 între ioni şi energia U a reţelei NaCl, dacă sarcina ionului se dublează?

5. Să se determine valoarea lui n din expresia $U(r)$ (vezi problema 12) corespunzătoare forţelor de respingere pentru cristalul NaCl, dacă este cunoscută compresibilitatea $\chi = 3{,}3 \cdot 10^{12}$ cm^3·dyn^{-1}, constanta Madelung A = 1,75, iar distanţa de echilibru dintre ionii cei mai apropiaţi r_0 = 2,81 Å.

16. Folosind expresia energiei rețelei cristaline a sărurilor metalelor alcaline dată de Born, să se calculeze rezistența mecanică la spargere a cristalului de NaCl ($n = 9$; $A = 1.75$; $r_0 = 2.8$Å).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL IV
DEFECTELE STRUCTURALE. DIFUZIA ÎN CORPUL SOLID.

Să se calculeze concentrația de echilibru a vacanțelor (defecte Schottky) și a perechilor de defecte (defecte Frenkel) în cristale.

Să se găsească concentrația defectelor (vacanțe și atomii interstițiali) în cupru, la temperatura de topire a acestuia de 1093 °C, dacă energia de formare a vacanțelor și interstițialilor este egală cu aproximativ 1eV, respectiv 3eV. Să se calculeze de asemenea energia oscilațiilor termice ale rețelei de cupru la temperatura de topire.

Să se calculeze raportul dintre numărul defectelor Schottky și numărul defectelor Frenkel la temperatura camerei, dacă energia de formare a acestora este de 0,75 eV, respectiv 3 eV.

La o temperatură mai mică cu 10 °C decât temperatura de topire a aluminiului (T_t = 933 K), unei părți de vacanțe îi revin 0,08% locuri din totalul de N noduri din rețeaua cristalină, iar la 484 °C, numai 0,01 % locuri.

a) Să se evalueze energia de formare a unei vacanțe ΔE_v;

b) Să se calculeze numărul de vacanțe în rețea pe 1 cm^3 la 527 °C, dacă se presupune că majoritatea vacanțelor se formează din cauza plecării atomilor de aluminiu din noduri pe suprafața probei.

Să se calculeze concentrația vacanțelor generate termic din măsurătorile coeficientului de dilatare macroscopică $\Delta l/l_0$ și ale celui de dilatare microscopică $\Delta a/a_0$.

Să se calculeze cu cât va deplasa un atom vecinii săi la trecerea lui în poziție interstițială în rețeaua cfc cu constanta a.

Energia necesară pentru a deplasa un atom de natriu din interiorul cristalului pe suprafața lui este de 1 eV. Să se calculeze capacitatea calorică a unui mol de metal aflat la temperatura camerei, condiționată de prezența vacanțelor.

Să se găsească legătura dintre concentrația atomică a impurităților exprimată în procente c(at%) și concentrația impurităților c' exprimată pe 1 cm^3.

Să se găsească expresiile energiilor dislocațiilor elicoidale E_s și marginale E_m.

0. Să se găsească valorile energiilor E_m, E_s corespunzătoare dislocațiilor marginale și de șurub pentru germaniu dacă se cunoaște $\nu = 0.4$ - coeficientul Poisson, $G = 10^{12}$ dyn/cm^2 - modulul de forfecare, $b = 5 \cdot 10^{-8}$ cm - vectorul Burgers, $R = 1$ cm reprezintă distanța până la care considerăm că acționează câmpul elastic al dislocației; $r_0 = 10^{-7}$cm - raza nucleului dislocației ($R \gg r_0$).

1. De fiecare dată când dislocația se cațără, adică se mișcă perpendicular față de planul de alunecare, absorbind defecte punctiforme, se eliberează o anumită energie, a cărei mărime este de ordinul energiei de formare a defectului

punctiform. Dacă eşantionul este suprasaturat cu defecte punctiforme, atunci există tendinţa de cătărare a dislocaţiei pe de o parte, iar pe de altă parte datorită defectelor punctiforme suplimentare (care depăşesc concentraţia de echilibru) asupra dislocaţiilor acţionează tensiuni elastice. Calculând energia liberă raportată la defectul punctiform absorbit, să se arate ca această tensiune este dată de

$$\sigma = \frac{kT}{b^3} \ln \frac{c}{c_0},$$

unde k este constanta lui Boltzmann, T - temperatura absolută, b - vectorul Burgers al dislocaţiei ce se cătără, iar c şi c_0 sunt concentraţiile reale şi de echilibru ale defectelor punctiforme. Să se calculeze mărimea acestei tensiuni pentru aluminiu călit de la 600 °C până la temperatura camerei şi să se compare cu limita de curgere la temperatura camerei.

12. Forma de echilibru a dislocaţiei mixte în cristalul suprasaturat cu defecte punctiforme este helicoidală. Axa elicoidală este paralelă cu vectorul Burgers. Să se explice acest fapt. Să se arate ca semnul elicoidului depinde de natura defectelor punctiforme existente.
13. Să se calculeze frecvenţa de rezonanţă a buclei de dislocaţie în NaCl din expresia

$$\omega_0 = \frac{\pi}{l_c}\sqrt{\frac{C}{A}}; d = \frac{B}{A};$$

dacă se dă $l_c = 10^{-2}$-10^{-4} cm - lungimea buclei de dislocaţie, $C = 0.5\ Gb^2$ - tensiunea liniară de întindere a dislocaţiei, $A = \pi\rho b^2$ - masa efectivă pe unitatea de lungime a dislocaţiei, B - constanta de amortizare, b - vectorul Burgers, ρ - densitatea materialului şi G – modulul de forfecare.

14. Folosind modelul corzii vibrante fixată la capete, din teoria lui Granato-Lücke (mecanismul absorbţiei de rezonanţă de dislocaţie), se găseşte pentru decrementul logaritmic Δ următoarea expresie

$$\Delta = \frac{\Delta_0 \Lambda l c^2}{D} \cdot \frac{\Omega}{\left(1-\Omega^2\right)^2 + \left(\Omega / D\right)^2}$$

unde Λ - densitatea de dislocaţie în unitatea de volum, b - vectorul Burgers, $D = \omega_0/d$, $\Omega = \omega/\omega_0$, $\omega_0 = 8Gb^2/(\pi^3 c)$, ω_0 - frecvenţa circulară de rezonanţă, iar l_c este lungimea buclei de dislocaţie dintre două impurităţi vecine. Se cere să se stabilească caracteristicile de frecvenţă ale decrementului pentru $D \ll 1$ şi $D \gg 1$.

15. La studiul difuziei aurului în plumb la temperatura 160 °C, se constată că după 25 zile atomii de aur au pătruns în plumb în medie 4.5 mm. Să se calculeze coeficientul de difuzie D.

16. Să se deducă legile lui Fick pentru difuzia atomilor de penetrație în soluțiile solide slabe. Prima lege a lui Fick are forma

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x}.$$

A doua lege a lui Fick se exprimă sub forma

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right),$$

unde J este fluxul atomilor de difuzie, $D = 1/2(b^2\nu)$ - coeficientul de difuzie. ν - frecvența salturilor atomilor difuzați dintr-o poziție interstițială în alta, b - distanța la care are loc saltul, $\partial c/\partial x$ - gradientul de concentrație. t - timpul. Considerând că difuzia este un proces simplu de salturi întâmplătoare, să se scrie ecuația pentru frecvența salturilor ν. Să se indice limitele aplicabilității legilor deduse.

17. Să se arate că la difuzia reactivă legea creșterii stratului reactiv are forma $y^2 = 2pt$ unde y - grosimea stratului și p - parametrul parabolei.
18. Coeficientul de difuzie și energia de activare a litiului în siliciu sunt egale cu $D_0 = 2.3\cdot10^{-7}$ m/s, respectiv $E = 0{,}65$ eV. Să se calculeze temperatura pentru care un atom de litiu solvit în siliciu va efectua un salt la fiecare secundă.
19. Având în vedere interacțiunile elastice dintre dislocații și defectele punctiforme, să se găsească raportul distanțelor x parcurse de defectele punctiforme vacanțe și impurități (Cu, Fe, Mg, Si) în eșantioanele de aluminiu, dacă coeficientul de difuzie pentru vacanțe $D_v = 10^{-1\circ}$ cm^2/s, iar pentru impuritățile de mai sus $D = 10^{-25}$ cm^2/s. Se dă temperatura $T = 300$ K.
20. Să se calculeze coeficientul de difuzie al sodiului radioactiv în rețeaua sodiului obișnuit la temperatura camerei $T = 300$ K, dacă înălțimea barierei de potențial pe care trebuie să o învingă atomul pentru a trece într-o altă poziție de echilibru este $E_m = 0.5$eV. Frecvența de oscilație a atomului $\nu = 10^{12}$ Hz.

BCU IASI / UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL V
SOLUȚII SOLIDE. TRANZIȚII DE FAZĂ. CREȘTEREA CRISTALELOR

1. Să se determine valoarea maximă a entropiei de amestec pentru o moleculă gram a soluției solide de tip AB.
2. Să se găsească energia de amestec U_a pentru aliajul aur-mangan după maximul curbei solubilității în funcție de temperatură.
3. Să se găsească energia de legătură U_{AA} a cuprului, dacă energia de sublimare este de 81.2 kcal/mol.
4. Prin cercetările röentgenografice ale oțelului cu structură austenită, care conține 12.3% Mn și 1.35% C (procente de masă), a fost stabilit că perioada rețelei de austenită a = 3.624 Å, iar ρ = 7.83 g/cm^3. Masele atomice relative sunt A_C = 12, A_{Fe} = 55.84 și A_{Mn} = 59,43. Să se găsească numărul atomilor în celula elementară.
5. Să se găsească energia de legătură U_{AA}, cunoscând energia de sublimare Q pentru cupru.
6. Să se determine energia cristalului de diamant cu masa m = 0.5 g, dacă energia E_0 a fiecărei legături C-C în diamant este egală cu 85.4 kcal/g·mol.
7. Aliajul care conține 25% Au și 75% Cu este ordonat la o temperatură mai joasă de 400 °C. Să se indice planele reflectante care apar când aliajul trece din starea neordonată în cea ordonată.
8. Aliajul alcătuit din 25% atomi Mn și 75% atomi Ni formează la temperatură joasă o soluție solidă de tipul $AuCu_3$. La temperaturi ridicate aliajul este supus procesului de dezordonare. Să se determine dependența numărului "corect" și "incorect" de locuri ocupate în rețea funcție de gradul ordinii îndepărtate.
9. Gradul ordinii îndepărtate pentru β - alamă, care conține 55% at Cu și 45%at Zn este de 0.67. Cu cât sunt egale fracțiile de poziții α și β în rețea în locurile corecte și incorecte?
10. Să se calculeze concentrațiile electronice N_e/N_a pentru un metal monovalent cu rețea cfc și un metal monovalent cu rețea cvc. N_e reprezintă numărul electronilor de valență, iar N_a numărul atomilor în rețea.
11. Să se determine compoziția combinațiilor electronice în procente de masă pentru sistemele, aliajele următoare: Cu-Zn (rețea cvc faza β); Au-Al (rețea cubică complexă fază γ) și Ag-Sn (rețea hc faza ε).
12. Pentru ca trei grăunți cristalini sau trei faze cristaline A, B, C să se găsească în echilibru static este necesar ca unghiurile α, β și γ care rezultate prin intersecția suprafețelor grăunților celor trei faze să primească astfel de valori, încât energia liberă G a acestui sistem să atingă valoarea minimă. Să se arate

că în acest caz între unghiurile α, β și γ corespunzătoare stării de echilibru și forțele de tensiune superficială ce acționează la limitele de separație între acești grăunți $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha\gamma}$ și $\sigma_{\beta\gamma}$, există următoarele relații:

$$\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\sin\gamma} = \frac{\sigma_{\alpha\gamma}}{\sin\beta} = \frac{\sigma_{\beta\gamma}}{\sin\alpha} \text{ sau}$$

$$\sigma_{\alpha\beta} - \sigma_{\alpha\gamma} - \sigma_{\beta\gamma}\cos\theta = 0;\ \gamma = \psi + \theta$$

Relațiile de mai sus se aplică riguros fazelor lichide. Pentru solide, Herring (1951) a arătat că σ este o funcție și de orientarea cristalografică a graniței de separație.

13. În procesul recoacerii, pe porțiunea intersecției granițelor grăunților cu suprafața fierului s-a format o canelură (un șanț). Dacă unghiul acestei caneluri este $\theta = 147°$, iar energia graniței $\sigma = 850$ erg/cm^2, să se găsească energia superficială a fierului.
14. Să se arate cum variază distanța dintre două noduri cristaline cu coordonatele (0, 0, 0) și (0, 1, 0) ale celulei elementare cfc a fierului, dacă în punctul (0, 1/2, 0) se introduce un atom de carbon la temperatura de 732 °C. Să se arate același lucru pentru rețeaua cvc a fierului. La temperatura de 732 °C razele atomice r în celulele cfc și cvc ale fierului și carbonului sunt egale respectiv cu 1,292 Å; 1,258 Å și 0,75 Å.
15. Să se explice polimorfismul metalelor folosind criteriul termodinamic pentru sistemele deschise (energia liberă F minimă).
16. Dacă la fiecare 25 de celule elementare cfc ale fierului revin câte doi atomi de carbon, să se găsească cu cât este egal conținutul de carbon în procente de masă.
17. Să se arate cum sunt distribuiți atomii de nichel într-un aliaj de Cu-Ni (99,999% Cu și 0,001% Ni). Se presupune că atomii de nichel formează o soluție omogenă de substituție cu rețea cfc și parametrul a = 3,60 Å: $A_1 = A_{Cu} = 63,54$; $A_2 = A_{Ni} = 58,69$.
18. Care este diferența de densitate între un aliaj Fe-C în care carbonul se dizolvă substituțional și un aliaj Fe – C în care carbonul se dizolvă interstițial? Aliajul are concentrația atomică de 1,7% C și rețea cfc cu constanta a =3,61 Å. Masa atomică relativă a fierului $A_{Fe} = 55,85$ și $A_C = 12$.
19. Să se calculeze variația volumului la trecerea fierului din modificația cfc în modificația cvc.
20. Să se arate că numărul gradelor de libertate f ale unui sistem în stare de echilibru alcătuit din c componenți diferiți și r faze diferite (tranziții de fază de speța I), unde $f = c - r + 2$.
21. Să se calculeze randamentul teoretic al cristalelor pure care se obțin dintr-o soluție ce conține 453,6 kg de sulfat de natriu (masa moleculară 142) și 2268 kg apă, la răcire până la 10 °C. Solubilitatea sulfatului de natriu la 10 °C este

de 8.9 părți sare anhidră la 100 părți masă de apă, iar microcristalele depuse reprezintă decahidrați (masa moleculară 322, hidratul cristalizează cu 10 molecule de apă). Se consideră că la răcire se pierde 2% apă datorită evaporării.

22. Să se găsească expresia ecuației Clapeyron-Clausius

$$dT = \frac{\Delta V}{\Delta S_{tr}} dp = \frac{T\Delta V}{Q_{tr}} dp$$

unde S_{tr} și Q_{tr} sunt entropia respectiv căldura de tranzacție iar V volumul.

23. La temperatura de 13° C și presiunea normală, modificația staniului de temperatură joasă trece în staniu alb cu proprietăți metalice proeminente. Densitățile celor două modificații sunt respectiv egale cu 5.75 g/cm^3 și 7.3 g/cm^3. La presiunea de 70 atm temperatura de echilibru a fazelor este de 9°C.Cu cât este egală căldura de transformare.

24. Să se găsească cu cât crește temperatura de tranziție a sulfului din sistemul rombic în cel monoclinic dacă presiunea crește cu Δp = 1 kgf/cm^2. Se știe că temperatura de tranziție este de 368,5 K, iar variația volumului specific la această tranziție ΔV = 0.014 cm^3/g iar căldura de tranziție Q_{tr} = 3.12 cal/g.

25. Structura cristalină a fierului la temperatura camerei are o rețea cvc (faza I). Această structură trece în structură cu rețea cfc (faza II) la temperatura de 910°C. Căldura necesară acestei tranziții este de 253 cal/mol. Prin adăugarea unei cantități mici de carbon, temperatura de tranziție se micșorează. Să se calculeze variația temperaturii de tranziție condiționată de adaosul a 0,1 % at carbon. Solubilitatea carbonului în cfc este cu mult mai mare decât în cvc.

26. La tranziția titanatului de bariu din faza cubică în tetragonală, diferența de volum a celulelor elementare corespunzătoare este ΔV = 0.062 Å^3, iar căldura tranziției de fază L = 50 cal/mol. Să se determine variația temperaturii Curie sub acțiunea presiunii hidrostatice Δp = 1000 atm . Temperatura de tranziție T_{tr} = 380 K.

27. Să se arate că la tranziția de la o modificație cristalină la alta, energiile specifice libere F ale ambelor modificații sunt egale între ele.

28. Folosind teoria atomică a creșterii cristalelor perfecte să se găsească distanța medie x_0 dintre inflexiunile de pe aceeași treaptă de creștere.

29. Să se găsească distanța medie x_s de deplasare a moleculelor aflate în starea de absorbție la creșterea cristalelor perfecte din faza de vapori.

30. Să se găsească viteza de deplasare v_r a unei trepte de creștere în procesul de creștere a cristalelor ideale din faza gazoasă.

31. Să se găsească raza critică ρ_c a unei trepte circulare la creșterea superficială a cristalelor din faza gazoasă.

32. Să se găsească expresia razei critice a unei picături de lichid care ia naștere la fiecare grad de vapori saturanți, folosind teoria lui Thomson.

33. Să se găsească diferența dintre punctele de topire ale unui cristalit mic și punctul de topire al materialului respectiv (temperatura macroscopică T_t) care se exprimă astfel

$$\frac{T_c - T_t}{T_c} = \frac{\Delta T}{T_\infty} = \frac{2\alpha M}{H_t r \cdot \rho},$$

unde H_t este entalpia de topire, T_t temperatura de topire a cristalului, T_t temperatura de topire a materialului.

34. Să se găsească variația energiei libere Gibbs ΔG la tranzițiile de fază, în cazul formării omogene a nucleelor din topitură.
35. Să se găsească raza critică r_c la formarea omogenă a nucleelor de cristalizare din topitură.
36. Să se găsească energia de formare omogenă A_n a nucleelor de cristalizare în cazul $\Delta G > 0$.
37. Să se găsească forma de echilibru a cristalului folosind metoda termodinamică a lui Gibbs.
38. Să se găsească legea lui Young, care stabilește legătura dintre unghiul de margine al udării θ și energiile tensiunilor superficiale σ_c și σ_l ale cristalului, respectiv ale lichidului $\sigma_c = \gamma_{cl} + \sigma_l \cos\theta$, unde γ_{cl} este energia interfazică cristal-lichid și este legată de forțele de adeziune dintre particulele cristalului și moleculele lichidului.
39. Să se găsească variația energiei libere ΔG la formarea eterogenă a noii faze.
40. Să se calculeze raza critică a germenului de fier care cristalizează la subrăcirea $\Delta T = 10$ K dacă masa atomică $M = A = 55.84$, densitatea $\rho = 7.3$ g/cm^3, temperatura de topire $T_t = 1803$ K, iar căldura latentă de topire $\Delta q = 1.15 \cdot 10^{11}$ erg/g·atom. Coeficientul tensiunii superficiale $\sigma = 204$ erg/cm^2.
41. Temperatura de topire T_t a betolului ($C_{17}H_{12}O_3$) este egală cu 368 K, densitatea $\rho = 1.26$ g/cm^3, masa moleculară $M = 264$. Să se găsească lucrul de formare a germenului spațial la subrăcirea $\Delta T = 10$ K, dacă energia interfazelor $\sigma = 11$ erg/cm^2 și căldura tranziției de fază $\Delta q = 4820$ cal/mol.
42. La temperatura de 0°C, solubilitatea cristaliților mari de gips este $c = 12.93$ mol/l. Să se determine solubilitatea c_r a cristaliților de rază $r = 0.1\mu$. Pentru gips se dă $\rho = 2.33$ g/cm^3, $M = 136$, $\sigma = 1050$ erg/cm^2.
43. Energia superficială specifică a azobenzenului ($C_{16}H_{10}N_2$) este $\sigma = 13$ dyn/cm. Cu cât este egal lucrul mecanic de formare a germenelui de creștere pe un perete solid la subrăcirea $\Delta T = 5$ K? Se dau $M = 182$, $\rho = 1.2$ g/cm^3, $T_t = 341$ K, $\Delta q = 5260$ cal/mol.
44. Un cristal care are formă de prismă tetragonală se găsește în soluția lui saturată. Să se determine care trebuie să fie raportul muchiilor bazei la înălțime în forma stabilă a cristalului.

BUJAK CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

45. Un cristal are forma unui octaedru cub. Care este raportul dintre energiile superficiale ale fețelor cubului și fețele octaedrului?
46. Să se găsească soluția ecuației cineticii de cristalizare fără considerarea ciocnirii cristaliților care se formează.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL VI
PROPRIETĂȚILE ELASTICE ȘI NEELASTICE ALE CORPURILOR SOLIDE

1. Să se găsească expresia legii lui Hooke în cazul deformațiilor mici elastice ale corpurilor solide.
2. Secțiunea transversală a unei bare de aluminiu s-a micșorat cu 62% la o sarcină de 19,7 kgf/mm^2. Dacă suprafața transversală inițială este S_0, să se calculeze:
   a) tensiunea reală;
   b) deformația relativă la deformare ε_r.
3. Dacă un fir lung este supus unei tensiuni de 2,1 kgf/mm^2 atunci alungirea elastică instantanee este de 2,547 mm. După 5 minute această alungire crește până la 2,974 mm, iar după câteva zile devine egală cu 2,982 mm. Să se determine alungirea remanentă după 2 minute de la îndepărtarea sarcinii. Constantele de timp ale relaxării la încărcarea și descărcarea sarcinii sunt presupuse a fi egale.
4. Dacă unui monocristal de aluminiu i se aplică în direcția [010] o tensiune de 0,07 kgf/mm^2, atunci apare alunecarea. Să se determine tensiunea critică de forfecare pentru sistemul de alunecare (111) [110].
5. Planele de alunecare în rețeaua α-Fe pot ocupa diferite poziții în zona [111]. Aceste poziții depind de orientarea axei sarcinii ce provoacă alunecarea și de variația tensiunii tangențiale în planele zonei. Direcția de alunecare este întotdeauna [111]. Familiile de plane de alunecare cu indicii mici sunt: {110}, {112} și {123}. Se cere să se indice planele din aceste familii care fac parte din zona [111].
6. Un cristal cubic este supus alungirii după direcția [100]. Să se găsească expresia coeficientului Poisson în funcție de constantele elastice s_{ij} sau de modulii de elasticitate c_{ij}.
7. Să se găsească expresia energiei necesare pentru ruperea unei bare prin întindere.
8. Un cristal cubic este supus unei comprimări hidrostatice. Să se arate că modulul de compresibilitate $k = -V\dfrac{dp}{dV}$ este legat de modulii de elasticitate c_{ij} prin relația $\chi = \dfrac{c_{11} + c_{12}}{3}$, unde V și p sunt volumul, respectiv presiunea, iar χ este coeficientul de compresibilitate.
9. Cunoscând constantele elastice ale nichelului la temperatura camerei $s_{11} = 0{,}734 \cdot 10^{-11}$; $s_{12} = 0{,}274 \cdot 10^{-11}$; $s_{11} = 0{,}802 \cdot 10^{-11}$ m^3/N, să se determine

modulul Young (E) şi modulul de forfecare G al nichelului după direcţia [210].

10. Să se găsească legătura dintre modulii de elasticitate şi constantele elastice ale cristalelor ce aparţin sistemului cubic.
11. Să se determine compresibilitatea liniară a cristalului monoclinic de stilben în direcţiile [100], [010] şi [001] dacă constantele elastice au valorile $s_{11} = 2.26 \cdot 10^{-10}$; $s_{12} = 0.81 \cdot 10^{-10}$; $s_{13} = -1.13 \cdot 10^{-10}$; $s_{22} = 0.90 \cdot 10^{-10}$; $s_{23} = -0.53 \cdot 10^{-10}$; $s_{33} = -2.44 \cdot 10^{-10}$; $s_{15} = -0.35 \cdot 10^{-10}$; $s_{25} = 0.63 \cdot 10^{-10}$; $s_{35} = 1.07 \cdot 10^{-10}$ m^2/N.
12. Să se calculeze tensiunea critică de forfecare a monocristalelor de α-Fe la temperatura camerei cunoscând modulul de forfecare $G = 6900$ kgf/mm^2.
13. Coeficientul de compresibilitate al cuprului este egal cu $\chi = 0.76 \cdot 10^{-11}$ m^2/N. Să se determine temperatura caracteristică a cuprului, dacă constanta reţelei $a = 3.61$ Å.
14. Duritatea unui oţel în scara Brinell HB = 450 kgf/mm^2. Să se găsească diametrul penetratorului, dacă încercarea s-a făcut cu o bilă de diametru $D = 5$ mm la sarcina aplicată de $F = 750$ N.
15. Să se găsească vitezele undelor elastice care se propagă în cristalele cubice de-a lungul direcţiei [100] şi să se indice tipul acestor unde.
16. Să se calculeze vitezele undelor care se propagă în planul (001), adică planul xOy.
17. Să se găsească coeficientul de absorbţie (de exemplu a absorbţiei de dislocaţie) din coeficientul sumă al absorbţiei sonore a unui eşantion supus unor tratamente termice, mecanice, radiotehnologice sau unui câmp electric, în comparaţie cu un alt eşantion provenit din acelaşi material, luat ca etalon.
18. Frecvenţa de rezonanţă a unei bare cilindrice de lungime $l = 10$ cm şi diametrul $d = 0.442$ cm este egală cu $\nu = 1880$ Hz. Să se determine modulul lui Young E şi modulul de forfecare G al nichelului dacă densitatea $\rho = 8800$ kg/m^3.
19. Se măsoară modul de forfecare G al unui material de oţel sub formă de fir prin metoda pendulului de torsiune, procedeul oscilaţiilor libere amortizate şi se găseşte valoarea $G = 8.31 \cdot 10^{10}$ N/m^2. Ştiind că se lucrează la frecvenţa $\nu = 1$ Hz iar firul are lungimea $l = 30$ cm şi diametrul $d = 0.5$ mm se cere momentul de inerţie I al sistemului oscilant.
20. Printr-o metodă a barei rezonante, într-un eşantion de aluminiu se excită unde staţionare. Frecvenţa de rezonanţă fundamentală ν_0 măsurată cu un frecvenţmetru digital este de 30 kHz. Dacă densitatea materialului folosit este $\rho = 2.7$ g/cm^3 şi viteza de propagare a undelor longitudinale $5.1 \cdot 10^5$ cm/s, să

se determine lungimea eşantionului şi modulului de elasticitate E. Se consideră că diametrul d şi lungimea barei l satisfac condiţia $l \geq 10d$.

21. Să se găsească valoarea frecării interne într-un eşantion de aluminiu de înaltă puritate care este călit, dacă frecvenţa de rezonanţă $\nu_0 = 30$ kHz, iar diferenţa dintre frecvenţele măsurate la valoarea amplitudinii $A = \frac{A_{max}}{\sqrt{2}}$ este $\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = 100$ Hz.
22. Să se găsească decrementul logaritmic Δ al oscilaţiilor libere amortizate ale unei bare de aluminiu pentru care frecvenţa de rezonanţă este de 25 kHz, iar timpul t după care raportul amplitudinilor A_m/A_n a devenit 5 este egal cu 3s. Care este valoarea frecării interne în acest caz?
23. Să se găsească coeficientul de absorbţie α într-un eşantion de aluminiu cu lungimea $l = 6$ cm, dacă se foloseşte metoda impulsului ecou multiplu şi amplitudinile sunt egale cu $A_1 = 20$ mm şi $A_{18} = 4$mm. Să se găsească frecarea internă, dacă frecvenţa ultrasunetului $\nu = 40$ MHz şi viteza de propagare $v = 6{,}4 \cdot 10^5$ cm/s. Se presupune că unda este plană.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL VII
PROPRIETĂȚILE TERMICE ALE CORPURILOR SOLIDE

1. Conform teoriei cuantice, energia fiecărui oscilator poate fi exprimată sub forma $E = nh\nu$, unde n este un număr cuantic. Având în vedere că distribuția după energie a oscilațiilor se supune legii lui Boltzmann, să se calculeze energia medie a oscilatorului la temperatura T.
2. Să se arate că la temperaturi înalte expresia cuantică a energiei medii a oscilatorului trece în cea dedusă prin teoria clasică.
3. Să se arate că expresia pentru energia medie a sistemului clasic poate să fie scrisă sub forma

$$E = kT^2 \frac{d(\ln z)}{dT},$$

unde z este integrala stării și este dată de

$$z = \iint \exp\left[-\frac{E(p,q)}{kT}\right] dp \cdot dq$$

S-a notat cu p impulsul și cu q coordonata.

4. Să se exprime capacitatea calorică C_V la volum constant în funcție de integrala de stare z.
5. Să se determine expresia energiei libere a unui sistem alcătuit din N oscilatori armonici cu frecvența constantă.
6. Corpul cristalin în stare de excitare a oscilațiilor termice poate fi considerat ca un sistem de N oscilatori independenți, diferiți cuantoarmonici cu aceeași frecvență circulară (modelul Einstein). Să se deducă expresia pentru legea de distribuție a sistemului. Să se calculeze energia medie a sistemului la temperaturi înalte și joase. Să se găsească capacitatea calorică molară specifică pentru ambele cazuri limită și să se analizeze justețea modelului în aceste cazuri.
7. Să se calculeze valoarea C_V din teoria lui Einstein.
8. Folosindu-se legea clasică a distribuției, să se calculeze căldura specifică a corpului solid în funcție de energia lui internă. Care sunt valorile căldurilor specifice pentru Fe, Al și Be? Masele atomice relative ale acestor substanțe sunt egale corespunzător cu 55,85; 26,98 și 9,01. Să se compare valorile teoretice și experimentale ale materialelor de mai sus.
9. Să se găsească legătura dintre temperatura caracteristică Debye θ_D și vitezele de propagare ale undelor elastice longitudinale și transversale.
10. Să se calculeze capacitatea molară a plumbului la $T = 300$ K și aluminiului la $T = 50$ K. Temperatura Debye caracteristică θ_D este pentru aluminiu 400 K și respectiv pentru plumb 90 K.

11. Să se arate că C_V dedusă din teoria lui Debye atinge valoarea $3R$ la temperaturi înalte când $\theta/T \to 0$ (θ este temperatura caracteristică Debye).
12. Să se arate că la temperaturi joase C_V a corpului solid dată de teoria Debye este proporțională cu cubul temperaturii absolute.
13. Capacitatea calorică a argintului la 0 K este egală cu 199 J/(mol·K). Să se determine temperatura caracteristică θ.
14. Dacă temperatura caracteristică Einstein a aurului $\theta = 170$ K, să se determine constanta cvasielastică de forță γ.
15. Să se determine viteza sunetului în diamant, știind că temperatura Debye pentru diamant este egală cu 1860 K și constanta rețelei $a = 1{,}54$ Å.
16. Din formula Lindemann să se găsească temperatura caracteristică, dacă temperatura de topire a cuprului este $T_t = 1356$ K. Să se compare valoarea găsită din această expresie cu cea obținută din C_V.
17. Temperatura caracteristică a mercurului este 90 K. Să se găsească entropia unui kilomol de mercur la temperatura camerei (300 K).
18. Să se explice din ce cauză pentru corpurile solide care au structură sub formă de strat și sub formă de fire, capacitatea calorică C_V la temperaturi joase nu este proporțională cu T^3, ci cu T^2 pentru rețelele sub formă de strat și cu T pentru rețelele în lanț.
19. Capacitatea calorică specifică a rețelei determinată de modificația carbonului depinde de temperatură ca T^2 și nu ca T^3, ceea ce obișnuit are loc pentru corpurile solide. Ce se poate spune despre structura cristalină specifică a carbonului?
20. Într-un lanț liniar sunt distribuiți la aceeași distanță unul de altul N atomi. Să se arate că în aproximația Debye capacitatea calorică a unui astfel de lanț la temperaturi joase este proporțională cu T.
21. Folosind relațiile termodinamice generale, să se stabilească legătura dintre coeficientul de dilatație în volum α, coeficientul de compresibilitate de volum χ și elasticitatea termică la volum constant γ.
22. Să se găsească în cazul general diferența dintre capacitatea calorică la volum constant C_V și la presiune constantă C_p.
23. Să se găsească diferența $C_p - C_V$ pentru bismut la $T = 300$K ($\alpha = 4\cdot10^{-5}$ K^{-1}, $\chi = 2{,}97\cdot10^{-11}$ m^2/N, $\rho = 9{,}8\cdot10^3$ kg/m^3).
24. Să se găsească capacitatea calorică C_V a electronilor de conductibilitate pe unitatea de volum în cupru la $T = 100$ K, considerând că numărul electronilor este egal cu numărul atomilor din unitatea de volum. Valoarea nivelului Fermi pentru cupru se ia egală cu $E_{F0} = 7$ eV.
25. Să se calculeze energia internă și presiunea gazului electronic la temperaturile de 0 K și 300 K. Se consideră gazul electronic care se găsește într-o bară de

cupru de lungime $l = 1$ m şi secţiune $\Delta S = 1$ cm^2. Care este contribuţia electronilor la căldura specifică?

26. Să se calculeze capacitatea calorică electronică C_l pentru cupru la 2 şi 1000 K şi să se compare cu capacitatea calorică la aceleaşi temperaturi datorită oscilaţiilor reţelei. Temperatura caracteristică $\theta = 316$ K şi $\gamma = 7{,}28 \cdot 10^{-4}$ J/(mol·K^2).
27. Să se găsească legea dilataţiei termice a unei bare.
28. Folosind difracţia radiaţiilor X să se determine coeficienţii de dilataţie α_{11}, α_{22} şi α_{33} al unui cristal ce aparţine sistemului tetragonal. Să se exemplifice pentru cristalul de p-xilen $C_{16}H_{16}$, care aparţine sistemului tetragonal şi are parametrii reţelei $a = 7{,}79$ Å şi $c = 9{,}30$ Å la 291 K, iar ţinta este din cupru. Coeficienţii dilatării termice găsiţi din reflexele (802) şi (109) sunt egali respectiv cu $63{,}4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} şi $47{,}3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.
29. Să se determine coeficientul dilatării în volum al $ZrSiO_4$ cu structura tetragonală şi al $CaCO_3$ cu structura hexagonală dacă pentru prima structură $\alpha_{11} = \alpha_{22} = 4 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, $\alpha_{33} = 6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, iar pentru a doua substanţă $\alpha_{11} = \alpha_{22} = -6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} şi $\alpha_{33} = 25 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.
30. În cristalele de calcită doi coeficienţi ai dilataţiei termice în volum sunt negativi $\alpha_{11} = \alpha_{22} = -5{,}6 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} iar al treilea este pozitiv $\alpha_{33} = 25 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. Să se găsească direcţia în care coeficientul α este nul.
31. Să se determine coeficienţii principali de dilataţie termică ai cristalului de sulfat triligtin la $t = 40$°C, dacă coeficienţii dilataţiei liniare în direcţiile cristalografice [100], [010], [001] şi [101] sunt egali respectiv cu $\alpha_{11} = 4{,}2 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}; $\alpha_{22} = -4 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}; $\alpha_{33} = 22 \cdot 10^{-5}$ K^{-1} şi $\alpha_{31} = -2{,}8 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}.
32. Să se găsească coeficienţii dilataţiei termice al cristalelor uniaxiale dacă se cunosc coeficientul dilataţiei în volum α şi variaţia raportului muchiilor celulei elementare c/a la încălzire.
33. Coeficientul dilataţiei în volum şi compresibilitatea cobaltului sunt corespunzător $37 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} şi $0{,}54 \cdot 10^{-11}$ m^2/N. Să se determine coeficientul frecvenţei maxime de oscilaţie a atomului.
34. Dependenţa frecvenţei oscilaţiilor lanţului alcătuit din atomi identici în funcţie de număr de undă k se exprimă prin relaţia $\omega = \pm\left(\frac{4U\beta}{\pi}\right)\sin\frac{ka}{2}$. β este o constantă de forţă iar M – masa atomului. Să se arate că viteza de grup este egală cu $v = v_0 \cos\frac{ka}{2}$, unde $v_0 = \sqrt{\frac{\beta a^2}{M}}$.
35. Compresibilitatea cuprului $\chi = 0{,}76 \cdot 10^{-11}$ m^2/N şi coeficientul Poisson $\nu = 0.334$. Să se determine temperatura caracteristică θ a cuprului. Să se compare această valoare cu cea găsită în problema 16.

36. Să se determine căldura necesară pentru încălzirea a 20 g de sare de bucătărie cu $\Delta T = 2K$. Să se considere două cazuri:
    1. încălzirea se face de la $T_1 = \theta$ (θ - temperatura Debye);
    2. încălzirea se face de la temperatura $T_2 = 2K$.

Temperatura caracteristică Debye θ pentru NaCl este egală cu 320K.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLULI

STRUCTURA ŞI GEOMETRIA CRISTALINĂ. SIMETRIA PROPRIETĂŢILOR FIZICE

1. Într-un kilomol se află un număr de molecule (atomi pentru moleculele monoatomice) egal cu numărul lui Avogadro $N = 6{,}02 \cdot 10^{26}$ molec/kmol. Aceste molecule ocupă volumul molar V_0 egal cu

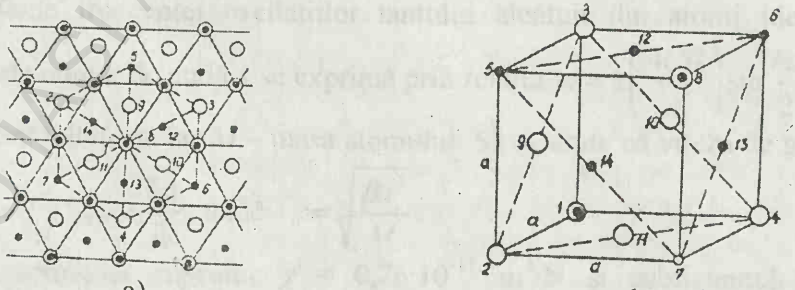
$$V_0 = \frac{M}{\rho}, \qquad (1)$$

unde M este masa moleculară, aici masa atomică A. Numărul n al atomilor din unitatea de volum este dat de

$$n = \frac{N}{V_0} = \frac{6{,}02 \cdot 10^{26} \cdot 2{,}7 \cdot 10^3}{27} = 6{,}02 \cdot 10^{28}\,\mathrm{m}^{-3}. \qquad (2)$$

2. Fiecare bilă din cel de al doilea strat atinge trei bile A formând un tetraedru, a cărui înălţime o notăm cu h. Bilele din cel de al treilea strat le aşezăm în golurile stratului doi. Aceste bile de asemenea pot să repete distribuţia primului strat (A). O astfel de distribuţie spaţială a bilelor reprezintă împachetarea în strat dublu notată prin simbolul ABAB... (analog ACAC... şi BCBC...). Bilele stratului trei pot ocupa alte goluri ale stratului doi (C) repetând primul strat (A). Bilele celui de al patrulea strat pot ocupa locurile (A) analog primul strat. În acest mod apare împachetarea în strat triplu ABCABCABC.... Se pot construi împachetări compacte cu bile sferice cu un număr mare de straturi. Împachetările cu bile în straturi pot fi descrise cu ajutorul literelor periodice. Numărul literelor (n) în perioadă indică împachetarea stratificată.

a. Împachetarea în trei straturi. Pe fig. I.2.1 se indică împachetarea compactă în trei straturi ABCABCABC... Pe această figură se dă aşezarea bilelor



a) b)

Fig. I.2.1

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sferice a împachetării în trei straturi şi celula elementară corespunzătoare împachetării în trei straturi unde s-a notat:

- ⊙ centrele bilelor stratului 1 şi 4;
- ○ centrele bilelor stratului doi;
- ● centrele bilelor stratului trei.

Nodurile, bilele 1, 2, 7, 4, 6, 3, 5, 8 formează o reţea cfc, (fig. I.2.1a, a cărei proiecţie pe stratul pe stratul zero este dată punctat pe fig. I.2.1b). Centrul bilelor notate cu cifrele 1, 2, 3, 4...8 se găsesc în colţurile celulei cubice ale cărei feţe sunt centrate cu bilele 9, 10...14. Direcţiile 1-2, 1-3, 1-4 sunt axiale celulei elementare cu lungimea egală cu a. Planul care trece prin punctele 2, 3 şi 4 este planul (111). Direcţia 1-8 este perpendiculară pe planul (111) şi se notează cu [111]. Bilele care sunt aşezate de-a lungul diagonalei feţei sunt tangente între ele, de exemplu bilele 2, 11, 4. Dacă R este raza bilei, rezultă că $4R = \sqrt{2}\,a$ sau $a = 4R\sqrt{2}$. Unei celule elementare în acest caz îi revin patru bile. Numărul de coordinaţie Z pentru fiecare bilă este 12 adică şase în stratul din care face parte şi câte trei din straturile aflate deasupra şi dedesubtul acestei bile.

Baza complexă a celulei cfc adică coordonatele sferelor acestei celule sunt: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2.

Coeficientul de împachetare η este egal cu volumul tuturor bilelor din celulă $4V_1$ raportat la volumul total al celulei V adică $\eta = \dfrac{nV_1}{V}$, unde n este numărul atomilor care intră în celula elementară. Se poate arăta că pentru oricare împachetare compactă cu bile identice $\eta = 0{,}74$.

b. Împachetarea în strat dublu.

Împachetarea compactă în strat dublu este prezentă pe figura I.2.2 şi se scrie ACAC...(exemplu reţeaua hexagonală).

Pe figura I.2.2 se dă distribuţia bilelor din împachetarea în straturi unde s-a notat:

○ - centrele bilelor stratului unu şi trei;

● - centrele bilelor stratului doi.

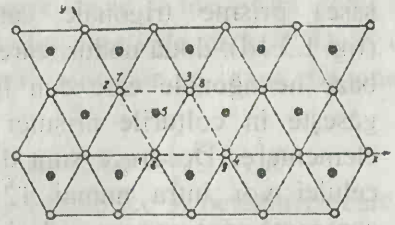


Fig. I.2.2

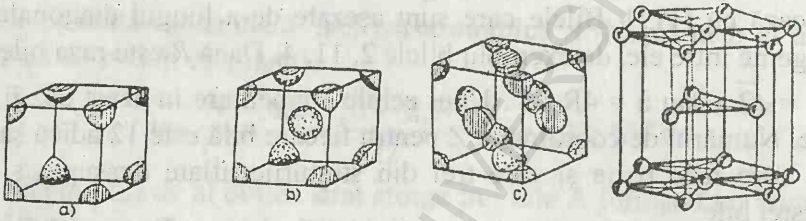
Nodurile 1, 2, 3, 4 (primul strat), 6, 7, 8, 9 (stratul trei) formează celula hexagonală a cărei proiecţie este reprezentată punctat. O astfel de celulă conţine două bile cu coordonatele bazei 0, 0, 0; 1/3, 2/3, 1/2. Fiecare bilă este înconjurată de 12 bile cele mai apropiate şi anume şase în stratul iniţial şi câte trei în straturile aflate deasupra şi dedesubtul acestei bile. Prin unirea centrelor bilelor din primul strat (1, 2, 3) cu centrul bilei (5) din stratul al

doilea obținem un tetraedru regulat. Perioada a de-a lungul axelor x și y este muchia tetraedrului și este egală cu $2R$. Înălțimea tetraedrului h este egală cu

$$h = c/2 = 2R\sqrt{2/3}; c = 4R\sqrt{2/3} = 2a\sqrt{\frac{2}{3}} \text{ iar } \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$$

Și în acest caz coeficientul de împachetare sau compactitate $\eta = 0.74$.

3. a) Celula cubică primitivă este determinată de cele opt noduri care se găsesc în cele opt colțuri ale celulei. Fiecare nod din colț contribuie în interiorul celulei numai cu 1/8 din nod (fig. I.3.1a). În total vom avea 8/8 adică 1 nod.



a) b) c) d)

Fig. I.3.1

Dacă în fiecare nod se găsește câte un atom, celula va conține în total un singur atom.

b) Celula centrată în volum are un nod în centrul celulei, este plasat un nod care provine din cele opt colțuri ale celulei, deci în total conține două noduri (fig. I.3.1b).

c) Celula centrată pe fețe are un nod datorită celor opt colțuri, plus câte o jumătate de nod pe fiecare față. În total avem trei noduri pe față deoarece sunt șase fețe. Rezultă că celula cfc conține patru noduri (fig. I.3.1c).

d) Unei celule hexagonale cu împachetare compactă îi revin în total 6 noduri și anume trei noduri interioare care se găsesc în centrele a trei (din totalul de șase) prisme trigonale care aparțin în întregime celulei elementare (fig. I.3.1d), două noduri care se găsesc așezate în centrele fețelor celor două baze hexagonale care dau împreună un singur nod. Fiecare nod care se găsește în colțurile prismei hexagonale aparține simultan la șase celule elementare. Deoarece sunt 12 noduri de acest fel rezultă că în interiorul celulei vor intra numai $12 \cdot 1/6$ noduri. În concluzie celula hexagonală compactă conține șase noduri.

4. a) Celula primitivă are volumul $V = a^3 = 8R^3$, iar un atom ocupă un volum $V_1 = (4/3)\pi R^3$. Gradul de împachetare numit și compactitate, care reprezintă desimea în așezarea particulelor în rețeaua cristalină, este caracterizat prin coeficientul de umplere sau de compactitate. Acest coeficient este egal cu

raportul dintre volumul total al atomilor ce intră în celula elementară şi volumul celulei V adică

$$k = \frac{nV_1}{V},$$

unde n este numărul atomilor ce intră în celulă.

Pentru o celulă primitivă $n = 1$ şi coeficientul de umplere este egal cu

$$k = \frac{(4/3)\pi R^3}{8R^3} = \pi/6 = 0{,}523.$$

b) Pentru celula cvc, $n = 2$. Dacă admitem că atomii de-a lungul diagonalei spaţiale a cubului sunt tangenţi, atunci partea din volum ocupată de atomi la o asemenea distribuţie este dată de factorul de umplere k

$$k = \frac{2V_1}{V} = \frac{2(4/3)\pi R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0{,}68,$$

unde $V = a^3$, iar muchia celulei elementare este egală cu $a = \frac{4R}{\sqrt{3}}$.

c) În cazul celulei cfc, pentru k avem următoarea expresie

$$k = \frac{4V_1}{V} = \frac{4(4/3)\pi R^3}{16R^3\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}74,$$

unde $V = a^3 = \left(2\sqrt{2}R\right)^3$.

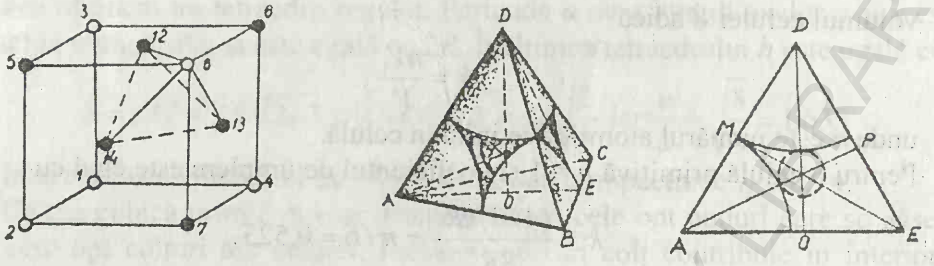
d) Dacă considerăm celula hexagonală compactă hc, unde $n = 6$ şi $V = 24\sqrt{2}R^3$, se găseşte următoarea valoare pentru $k = \frac{6V_1}{V} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}74$.

De mai sus rezultă că pentru celulele elementare cfc şi hc împachetarea este cea mai mare, astfel că 74% din volumul acestor celule este ocupat de atomii materialului dat.

5. a) Mai întâi să găsim raza r a unui atom care poate fi înscris în golul din centrul unei celule cubice simple alcătuită din atomi de rază R. Dacă din diagonala spaţială a cubului d se scad razele atomilor ce leagă diagonala, rezultă

$$2r = d - 2R = 2\left(\sqrt{3} - 1\right)R; d = a\sqrt{3}; a = 2R; r = \left(\sqrt{3} - 1\right)R$$

b) Să considerăm cele două tipuri de goluri tetraedrice şi octaedrice care se formează în reţeaua cfc. Pe fig. I.5.1a se arată cum se formează golul tetraedric. Golul tetraedric se formează între trei bile sau sfere ale unui strat şi bila sau sfera următorului strat, aşezată între cele 3 bile. O bilă (atom sau impuritate) de rază r, care ar fi introdusă în acest gol, trebuie să fie tangentă la toate cele patru bile, atomi de rază R. Centrul bilei de rază r se găseşte la



a) b) c)

Fig. I.5.1

distanțe egale de centrele celor 4 bile, care formează un tetraedru regulat, adică atomul care intră în golul tetraedric este egal distanțat de centrele celor patru bile (atomi).

Condiția de tangență (fig. I.5.1b) este

$$r + R = d$$

unde d este distanța de la centrul tetraedrului până la vârfurile sale. Din figura I.5.1c se vede că AB = BC = CD = AD = $2R$, iar AD = 2/3AE și AR= $\sqrt{3}$ R= $\sqrt{3}a/2$. Din aceeași figură se vede că

$$\mathrm{CD} = \sqrt{AD^2 - AO^2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 2R .$$

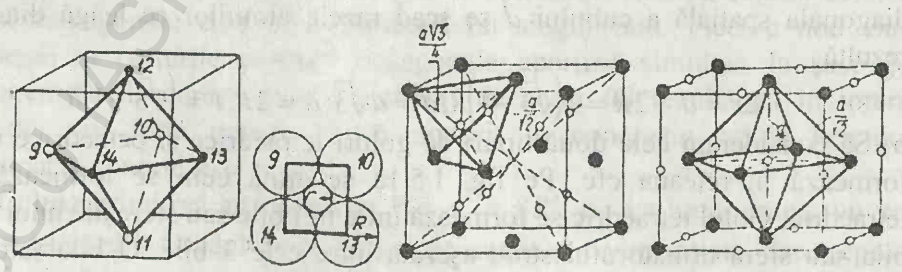
Distanța d este egală cu

$$d = \mathrm{DK};\ d^2 = \mathrm{AK}^2 = \mathrm{AO}^2 + (\mathrm{OD} - \mathrm{DK})^2$$

Din ultimele relații găsim

$$r = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) R = 0{,}225R$$

c) Golurile octaedrice se formează între 3 bile ale unui strat și alte 3 bile ale următorului strat formează un triunghi echilateral (fig. I.5.2a). Pe fig. I.5.2b se vede un atom de rază r ce intră în golul octaedric și este înconjurat de 4



a) b) c) d)

Fig. I.5.2

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atomi de rază R din centrele feţelor, aflaţi în acelaşi plan şi de alţi 2 atomi, unul deasupra şi altul sub planul celor 4 atomi.

Din fig. I.5.2b rezultă

$$(4R^2 + 4R^2) = (2r + 2R)^2$$

$$r = \left(\sqrt{2} - 1\right)R = 0{,}414R;\ a = 2R$$

Fiecărui nod al reţelei cfc îi revin câte 2 goluri tetraedrice şi câte un gol octaedric. Reţeaua cfc reprezintă una din variantele împachetării compacte a bilelor de aceeaşi rază R. Fiecare bilă (atom) a stratului trei este aşezată în locurile libere ale primului strat (ABCABC...). Golul tetraedric se formează între 4 bile tangente, iar golul octaedric se formează între şase bile tangente care formează colţurile octaedrului regulat.

Golurile tetraedrice se găsesc în punctele de coordonate (1/4, 1/4, 1/4) şi în poziţiile echivalente.

Golurile octaedrice ocupă poziţiile cu coordonatele (1/2, 1/2, 1/2) şi poziţiile echivalente ca (0, 1/2, 0), (0, 0, 1/2), (1/2, 0, 0). Poziţiile golurilor tetraedrice şi octaedrice sunt notate pe fig. I.5.2 cu cerculeţe (fig. I.5.2c goluri tetraedrice şi fig. I.5.2d goluri octaedrice). Pe aceeaşi figură sunt date şi valorile muchiilor în funcţie de perimetrul celulei cubice a.

d) În reţeaua cvc coeficientul de împachetare compactă este egal cu 0,68. Pe fig. I.5.3a,b se dau poziţiile golurilor octaedrice, respectiv tetraedrice în acest tip de reţele.

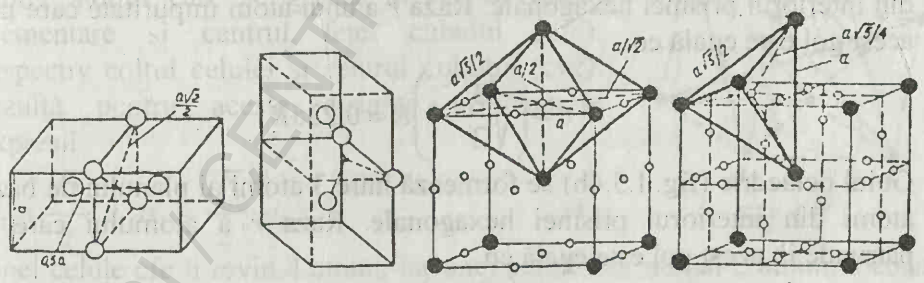


Fig. I.5.3

S-ar părea că dimensiunile impurităţilor care pătrund în golurile octaedrice şi tetraedrice ale reţelei cvc sunt mai mari ca cele găsite în reţeaua cfc. Calcule similare cu cele precedente indică însă că raza atomilor introduşi în golurile octaedrice şi tetraedrice în reţeaua cvc sunt egale respectiv cu

$$r = \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1\right)R \approx 0{,}155R$$

$$r = \left(\sqrt{\frac{5}{3}} - 1\right) R = 0{,}291R$$

În acest caz tetraedrul şi octaedrul sunt deformate. Coordonatele golurilor octaedrice (1/2, 1/2, 0) şi poziţiile lor echivalente sunt date pe fig. I.5.3c, iar poziţiile golurilor tetraedrice (1/2, 1/4, 0) şi poziţiile lor echivalente sunt date pe figura I.5.3d. Fiecărui nod al reţelei cvc îi revin câte 3 goluri octaedrice şi câte 6 goluri tetraedrice. Pe fig. I.5.4c,d sunt date toate poziţiile golurilor octaedrice respectiv tetraedrice.

e) În reţeaua hexagonală cu împachetare compactă, bilele stratului 3 se găsesc deasupra bilelor primului strat.

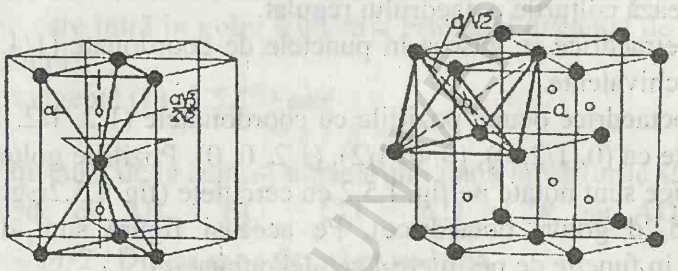


Fig. I.5.4

Golul tetraedric (fig. I.5.4a) se găseşte între atomii planului bazei şi un atom din interiorul prismei hexagonale. Raza r a unui atom impuritate care intră în acest gol este egală cu.

$$r = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right) R \approx 0{,}225R$$

Golul octaedric (fig. I.5.4b) se formează între 3 atomi ai planului de bază şi 3 atomi din interiorul prismei hexagonale. Raza r a atomului care poate pătrunde în acest gol este egală cu

$$r = \left(\sqrt{2} - 1\right) R \approx 0{,}414R$$

Fiecărui nod dat al reţelei hexagonale compacte îi revin 2 goluri tetraedrice şi câte un gol octaedric.

Dacă $c/a = \sqrt{8/3}$, poziţiile golurilor tetraedrice (0, 0, 3/8), (0, 0, 5/8), (2/3, 1/3, 1/8) şi (2/3, 1/3, 7/8) sunt date pe figura I.5.4a, iar poziţiile golurilor octaedrice (1/3, 2/3, 1/4) şi (1/3, 2/3, 3/4) sunt date în fig. I.5.4b.

Vacanţele şi atomii de substituţie pot să se găsească în oricare nod al reţelei. Atomii interstiţiali şi atomii impuritate din soluţiile solide de penetraţie nu se aşează în oricare poziţie de interstiţie, ci se aşează preferenţial, anume în

golurile care au volumul cel mai mare. Dacă în rețea pătrunde de exemplu o impuritate care are raza mai mare decât a golului, acesta va împinge atomii vecini și va produce o perturbare în rețeaua cristalină. În cazul golului tetraedric în rețeaua cvc se deplasează simultan 4 atomi în direcțiile împachetării compacte <111>, ceea ce duce la suprapunerea și respingerea straturilor electronice ale atomilor. În jurul golului octaedric se deplasează numai 2 atomi în direcția împachetării mici. Datorită acestui fapt impuritățile în rețeaua cvc, în loc să pătrundă în golurile tetraedrice care sunt mai mari, pătrund în golurile octaedrice, de exemplu carbonul în α-Fe. Cu toate acestea, carbonul în molibden ocupă golurile tetraedrice. Se vede că cele 2 goluri în rețeaua cvc diferă puțin din punct de vedere energetic al atomilor de penetrație.

6. Masa celulei elementare m este egală cu

$$m = a^3 \cdot \rho = n \cdot A \text{ u}$$

unde u este unitatea internațională de masă atomică și este egală cu a 12-a parte din masa izotopului de carbon 12 (^{12}C) ($1u = 1{,}66 \cdot 10^{-27}$ kg), iar n numărul de atomi sau unități moleculare din celulă. Înlocuind valorile date în problemă se găsește $n = 2$.

7. Dacă pe fig. I.7.1 se unesc nodurile A, B, C sau D, E și F se poate vedea ușor că AB = AC = BC sau FD = FE = DE.

8. Fie a_1 și a_2 constantele celor două structuri. Întrucât cele două distanțe reprezintă distanțele dintre atomii care se găsesc în colțul celulei elementare și centrul feței cubului (cfc), respectiv colțul celulei și centrul cubului (cvc), rezultă pentru aceste distanțe următoarele expresii

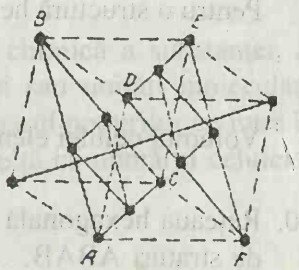


Fig. I.7.1

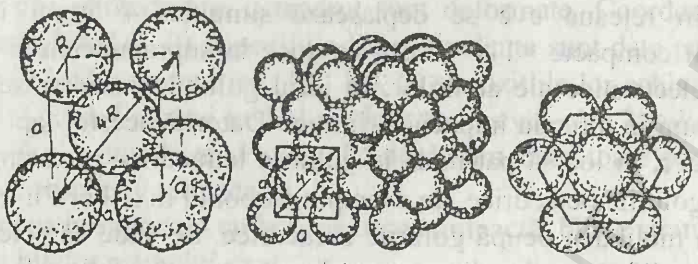
$$d_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_1 , d_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a_2 \qquad (1)$$

Unei celule cfc îi revin 4 atomi, iar unei celule cvc numai 2 atomi. Deoarece s-a presupus că la trecerea de la structură la alta volumul se modifică ușor rezultă că volumul unei singure molecule (centru) mai exact nod nu se modifică și prin urmare $\frac{a_1^3}{4} = \frac{a_2^3}{2}$. De unde se vede că (1) devine

$$\frac{d_1}{d_2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot 2^{\frac{1}{3}} = 1.029$$

9. a) În rețeaua cvc avem următoarea relație pentru diagonala spațială d (fig. I.9.1a)

$$d^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2 = (4R)^2; a = \frac{4R}{\sqrt{3}}; V = a^3 \quad (1)$$



a) b) c)

Fig. I.9.1

b) În cazul rețelei cfc. presupunând că sferele se ating (fig. I.9.1b), există relațiile $d^2 = (4R)^2 = 2a^2; a = 2\sqrt{2}R; V = a^3 = 16\sqrt{2}R^3$, unde d este diametrul unei fețe de cristal, iar V volumul celulei.

c) Din fig. I.9.1c se vede că $a = 2R$. Suprafața bazei celulei elementare are forma unui hexagon și este dată de expresia

$$S = 6\frac{a^2}{4}\sqrt{3} = 6\sqrt{3}R^2 \quad (2)$$

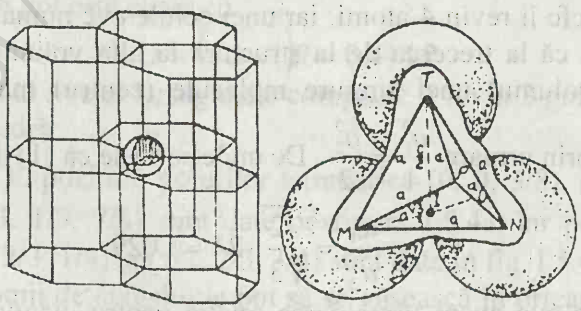
Pentru o structură hexagonală ideală raportul c/a este dat de

$$c/a = 2\sqrt{\frac{2}{3}}; c = 4\sqrt{\frac{2}{3}}R = 1.633$$

Volumul celulei elementare hexagonale va fi egal cu

$$V = 24\sqrt{2}R^3 = cS$$

10. Rețeaua hexagonală compactă se formează prin așezarea atomilor sub formă de straturi ABAB... În această rețea 3 atomi din primul strat și un atom din stratul al doilea formează o piramidă tetragonală cu înălțimea $c/2$ (fig. I.10.1).



a) b)

Fig. I.10.1

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Mediatoarele se intersectează la 2/3 de vârful triunghiului echilateral PMN şi la 1/3 de bază PH, adică

$$MI = 2/3MO;\ MO^2 = a^2 - \frac{a^2}{4} = 3a^2/4;\ MO = (\sqrt{3}/2)a/2$$

$$MI = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{\sqrt{3}}{3}a$$

Din triunghiul TIM rezultă pentru $c/2$ următoarele

$$TI = c/2 = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2} = \sqrt{\frac{2}{3}}a;\ c = 4R\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Având în vedere cele de sus se găseşte

$$c/a = \frac{4R\sqrt{\frac{2}{3}}}{2R} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1{,}633.$$

11. Se ştie că volumul unui kilomol al cristalului este egal cu $V_0 = M/\rho$, unde M este masa unui kilomol de substanţă, iar ρ densitatea cristalului. Numărul celulelor elementare dintr-un kilomol este egală cu

$$Z_0 = \frac{V_0}{V}\ Z_0 = \frac{kN}{n},$$

unde k este numărul atomilor identici din formula chimică a substanţei, N numărul lui Avogadro, n numărul atomilor identici sau unităţi moleculare care revin unei celule elementare egal, uneori cu numărul nodurilor ce intră în celula unitate. Având în vedere cele de mai sus, rezultă că numărul celulelor elementare pe unitatea de volum este egal cu

$$Z = \frac{Z_0}{V_0}$$

În cazul general avem

$$Z = \frac{k}{n} \cdot \frac{N}{M}$$

Pentru aluminiu $M = A = 27$ şi $V_0 = \frac{A}{\rho};\ Z_0 = \frac{N}{\rho};\ k = 1;\ n = 4:\ V_0 = a^3$

Valoarea $k = 1$ corespunde cristalului alcătuit din atomi identici. În final găsim

$$Z = 2{,}7 \cdot 10^3 \frac{1}{4} \cdot \frac{6{,}02 \cdot 10^{26}}{27} = 1{,}5 \cdot 10^{28}\ m^{-3}$$

12. Deoarece reţeaua magneziului este hexagonală, volumul celulei elementare este dat de expresia

$$V = 3\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c \approx 138{,}3 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3$$

Într-un cm^3 numărul celulelor elementare este egal cu

$$n = \frac{1\text{cm}^3}{V} = \frac{1}{138{,}3 \cdot 10^{-24}\,\text{cm}^3} = 7{,}2 \cdot 10^{21}$$

13. Structura de tip CsCl are numărul de coordinație 8.
Limita inferioară a stabilității unei astfel de structuri (fig. I.13.1) se determină din relația

$$2r_a + 2r_b = 2r_b\sqrt{3} \text{ și } \frac{r_a}{r_b} = 0{,}73$$

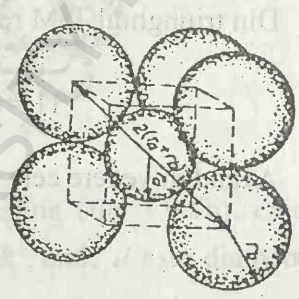


Fig. I.13.1

Limita superioară a stabilității structurilor cu numărul de coordinație 8 se determină din relația

$$\frac{r_b}{r_a} = \frac{1}{0{,}73} = 1{,}73$$

Combinația NaCl are raportul razelor ionilor $R_C/R_A = R_{Na}/R_{Cl} = 0{,}54$ și deci numărul de coordinație este 6. Numărul de coordinație este egal cu numărul atomilor ionilor vecini de tip B, cei mai apropiați de un atom, ion de tip A.
Dacă se unesc prin linii drepte centrele acestor atomi, ioni vecini, atunci în cazul general se obține un poliedru de coordinație (p.c). Pentru NaCl acest poliedru este un octaedru.

14. Noțiunea de rețea cristalină nu trebuie să fie confundată cu noțiunea de structură cristalină. Prin structură cristalină se înțelege o distribuție concretă de particule materiale în cristal. Numărul rețelelor spațiale este limitat la 14 (14 rețele Bravais), pe când numărul structurilor cristaline este infinit de mare.
Se cunosc substanțele cristaline cu același tip de rețea, de exemplu NaCl, CaF_2, Al, diamantul, Si, Ge, care posedă același tip de rețea cfc, dar au structuri diferite.
În oricare structură cristalină poate fi pusă în evidență pe de o parte baza, adică numărul de atomi care revine celulei date, natura lor și pozițiile lor din celula unitate, iar de pe altă parte rețeaua, care dă schema de repetare a acestei baze în cele 3 direcții spațiale. Pozițiile atomilor care alcătuiesc baza rețelei se exprimă prin fracții ale parametrilor de translație a, b, c. Pentru a determina baza structurii date se folosește următorul procedeu: oricare structură complexă baza formată din n atomi poate fi descompusă formal în n rețele spațiale, egale și paralele, întrepătrunse într-un anumit grad și mod. Fiecare din aceste rețele conține numai atomii de un singur tip și numai în colțurile paralelipipedului, adică celulele respective sunt primitive. Celula

primitivă este determinată complet dacă sunt date coordonatele unui singur nod al ei. Ca axe de coordonate se iau muchiile unei celule elementare, iar ca unități de lungime de-a lungul fiecărei axe se iau chiar lungimile muchiilor paralelipipedului. Ca atom origine în rețeaua complexă se ia atomul aflat chiar în originea sistemului general de coordonate, sistem care este alcătuit din muchiile celulei primitive origine. Din restul celulelor primitive se ia din fiecare câte un atom (coordonatele acestuia), anume atomul cel mai apropiat de originea sistemului general de coordonate. Dacă baza complexă are n atomi, trebuie să luăm coordonatele celor n atomi după procedeul indicat mai sus. Pentru a găsi coordonatele atomilor bazei complexe, se socotește mai întâi numărul atomilor care intră în această bază, în celula unitate. Se știe că NaCl are rețea cfc. Numărul ionilor care intră în bază este egal cu numărul întreg de ioni care intră în celula unitate (fig. I.14.1). În figură se vede că în celulă intră în total 8 ioni, câte 4 ioni de Na și 4 de Cl. Numărul total de ioni care intră în celula elementară se găsește din expresia

$$n = n_i + \frac{n_f}{2} + \frac{n_m}{4} + \frac{n_c}{8}$$

unde

n_i - numărul ionilor din interiorul celulei;

n_f - numărul ionilor de pe fețele celulei;

n_m - numărul ionilor de pe muchiile celulei;

n_c - numărul ionilor din colțurile celulei.

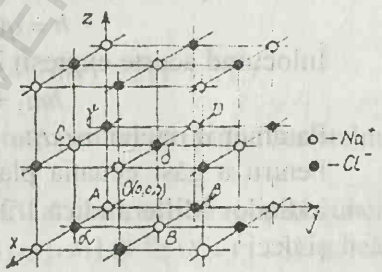


Fig. I.14.1

Din fig. I.14.1 rezultă că $n_i = 0$, $n_c = 8$, $n_f = 6$, de unde se vede că numărul ionilor de Na este egal cu 4. Pentru atomii de Cl $n_i = 1$, $n_c = 12$, astfel că în celulă vor intra în total numai 4 ioni de Cl. În concluzie baza complexă a acestei structuri este formată din 8 ioni, adică rețeaua neprimitivă s-a format prin întrepătrunderea a 8 celule primitive. Pentru a găsi coordonatele celor 8 atomi, vom lua atomii cei mai apropiați de atomul A ales în originea sistemului general de coordonate, și anume câte 4 de fiecare tip, astfel pentru ionii de Na, baza este formată din următorii atomi de coordonatele

A(0, 0, 0); B(1/2, 1/2, 0) ; C(1/2, 0, 1/2) ; D(0, 1/2, 1/2).

Atomii B,C,D se găsesc în trei plane, respectiv xz, xy, yz reciproc perpendiculare. Pentru atomii de Cl coordonatele bazei au forma

$$\alpha(1/2, 0, 0),\ \beta(0, 1/2, 0),\ \gamma(0, 0, 1/2),\ \delta(1/2, 1/2, 1/2).$$

Primii atomi de Cl se găsesc pe axele de coordonate Ox, Oy, Oz și în centrul cubului format din atomii de Na.

15. Rețeaua spațială poate fi reprezentată ca o familie de plane reticulare paralele. Să considerăm unul dintre aceste plane care determină pe axele de coordonate segmentele A_1, A_2 și A_3. Ecuația planului prin tăieturi are forma

$$X/A_1 + Y/A_2 + Z/A_3 = 1$$

unde X, Y, Z sunt coordonatele nodurilor rețelei spațiale care se află în acest plan. Aceste coordonate sunt egale cu un număr întreg n_1, n_2, n_3 de translații după fiecare axă, adică

$$X = m_1a_1;\ Y = m_2a_2;\ Z = m_3a_3,\ m_i = 0, \pm1, \pm2, \pm3, \ldots;\ i = 1, 2, 3$$

Dacă se înlocuiesc coordonatele date se obține

$$m_1a_1/A_1 + m_2a_2/A_2 + m_3a_3/A_3 = 1$$

Deoarece m_i sunt numere întregi şi partea dreaptă a relației de mai sus este egală cu unu, atunci trebuie ca raporturile a_1/A_1, a_2/A_2, a_3/A_3 să reprezinte numere raționale. În acest caz raporturile dintre aceste numere totdeauna vor fi egale cu raporturile a 3 numere prime între ele h, k, l care se numesc indicii Miller ai planului cristalin. Considerând proporționalitatea indicilor vom avea

$$h = q(a_1/A_1),\ k = q(a_2/A_2),\ l = q(a_3/A_3)$$

Înlocuind aceste expresii în relația anterioară se obține

$$hm_1 + km_2 + lm_3 = q,\ q = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Parametrii rețelei a_1, a_2, a_3 se consideră unități pe cele 3 axe cristalografice. Pentru a găsi ecuația planului prin tăieturi vom scrie mărimile inverse ale indicilor Miller, adică 1/2, 1/1, 1/3. Numitorul comun al acestor fracții este 6 şi deci

$$A_1 : A_2 : A_3 = \frac{1}{2} : \frac{1}{1} : \frac{1}{3},\ \text{adică}\ A_1 = 3,\ A_2 = 6,\ A_3 = 2$$

şi rezultă că ecuația planului prin tăieturi va avea forma

$$\frac{x}{3} + \frac{y}{6} + \frac{z}{2} = 1$$

16. Vom folosi procedeul analitic de rezolvare.

Ecuația unui plan care trece prin 3 puncte este de forma

$$\begin{vmatrix} x - x_1 & y - y_1 & z - z_1 \\ x_2 - x_1 & y_2 - y_1 & z_2 - z_1 \\ x_3 - x_1 & y_3 - y_1 & z_3 - z_1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (1)$$

Dacă se introduc valorile coordonatelor celor 3 puncte, (1) devine

$$\begin{vmatrix} x - 2 & y & z \\ -2 & 1 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

După dezvoltarea ultimului determinant se ajunge la ecuația planului

$$x + 2y + 2z = 2.$$

Dacă se împarte prin doi se obține:

$$\frac{1}{2}x + y + z = 1 \qquad (3)$$

În final vom avea $h, k, l \sim \frac{1}{2}, \frac{1}{1}, \frac{1}{1}$.

Întrucât numitorul comun este doi, rezultă că $hkl = (122)$. Această problemă se putea rezolva şi dacă se fixau punctele pe axele de coordonate şi se ducea planul care trece prin aceste 3 puncte. Apoi se găsesc indicii Miller după procedeul cunoscut. Planul cristalin exprimat prin indicii Miller reprezintă cel mai apropiat cristalin (planul care conţine cel puţin trei noduri cristaline) de originea sistemului de coordonate a cărui normală are cosinuşii directori h, k, l.

17. Din teoria reţelei cristaline rezultă că

$$h : k : l = \frac{a}{A_1} : \frac{b}{B_1} : \frac{c}{C_1} = \frac{2}{4} : \frac{3}{6} : \frac{5}{5} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{1} = 2:2:4; \ (hkl) = 2(1:1:2).$$

Planul cristalin căutat este (112). Planul (224) este paralel pe planul cristalin (112).

18. Rezolvarea se poate face pe cale analitică. Pentru aceasta scriem ecuaţia unei drepte în spaţiu care trece prin 2 puncte $P_1(x_1, y_1, z_1)$ şi $P_2(x_2, y_2, z_2)$, adică

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{z - z_1}{z_3 - z_1}. \qquad (1)$$

Numitorii relaţiei (1) sunt proporţionali cu cosinuşii directori ai dreptei ce trece prin cele 2 puncte. Întrucât aceste mărimi sunt numere întregi, ele reprezintă chiar indicii direcţiei cerute, adică $(\bar{1}01)$.

19. Putem considerăm că cele două plane cristaline trec prin origine, adică

$$h_1x + k_1y + l_1z = 0, \ x = \frac{x'}{a}$$

$$h_2x + k_2y + l_2z = 0, \ y = \frac{y'}{b}, \ z = \frac{z'}{c}$$

unde x', y', z' sunt coordonatele curente în sistemul de referinţă.

Ultimul sistem de ecuaţii este un sistem simplu nedeterminat în x, y, z. Vom presupune că un determinant al matricei formată din coeficienţii necunoscutelor este diferit de zero, de exemplu determinantul format de coeficienţii lui x şi y.

Rezolvând sistemul în funcţie de z pentru x şi y găsim

$$x = \frac{\begin{vmatrix} -l_1 & k_1 \\ -l_2 & k_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} -h_1 & k_1 \\ -h_2 & k_2 \end{vmatrix}} z;\ y = \frac{\begin{vmatrix} h_1 & -l_1 \\ h_2 & -l_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}} z \qquad (2)$$

Ultimele expresii mai pot fi scrise şi sub forma ecuaţiei unei drepte în spaţiu

$$\frac{x}{u} = \frac{y}{v} = \frac{z}{w} \qquad (3)$$

unde u, v, w reprezintă tocmai parametrii directori ai dreptei rezultate prin intersecţia celor două plane cristaline. De mai sus rezultă

$$u:v:w = (k_1l_2 - l_1k_2):(l_1h_2 - l_2h_1):(h_1k_2 - h_2k_1)$$

Indicii u, v, w se găsesc cu ajutorul matricei de forma

$$\begin{bmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{bmatrix}, \text{adică} \begin{bmatrix} u & v & w \\ 2 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad (4)$$

20. Soluţiile se găsesc prin analogie cu cele din problema precedentă, adică

$$h:k:l = (v_1w_2 - v_2w_1):(u_1w_2 - u_2w_1):(u_1v_2 - v_1u_2) = 6:1:3$$

21. Vectorul care caracterizează direcţia $[hkl]$ se scrie sub forma $\vec{r} = h \cdot \vec{a} + k \cdot \vec{b} + l \cdot \vec{c}$. Dacă $\vec{r}$ este perpendicular pe două direcţii din planul (hkl), atunci el va fi perpendicular pe însuşi planul cristalin dat.

Vom lua puncte A şi B ale planului care determină direcţia vectorului

$$\vec{v}_1 = \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{a}}{n}$$

Dacă se face produsul scalar $\vec{r} \cdot \vec{v}_1$, acesta este nul pentru sistemul cubic deoarece axele cristalografice a, b şi c sunt reciproc perpendiculare, iar $a = b = c$. La fel se poate arăta că şi produsul $\vec{r} \cdot \vec{v}_2 = 0$.

Pentru sistemul rombic produsele scalare $\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{c} \cdot \vec{a} = \vec{c} \cdot \vec{b} = 0$

22. Se foloseşte relaţia următoare, numită legea zonelor lui Weiss

$$hu + kv + lw = 0. \qquad (1)$$

unde h, k, l sunt indicii planului iar u, v, w indicii axei de zonă. Relaţia de mai sus arată că planul (hkl) aparţine axei de zonă $[uvw]$.

Dacă (hkl) aparţine la două axe de zonă $[u_1v_1w_1]$ şi $[u_2v_2w_2]$ atunci indicii Miller se exprimă după cum urmează

$$h:k:l = (v_1w_2 - v_2w_1):(w_1u_2 - w_2u_1):(u_1v_2 - u_2v_1) \qquad (2)$$

Axa de zonă $[uvw]$ conţine două plane cristaline $(h_1k_1l_1)$ şi $(h_2k_2l_2)$ dacă

$$u:v:w = (k_1l_2 - k_2l_1):(l_1h_2 - l_2h_1):(h_1k_2 - h_2k_1) \qquad (3)$$

Planul $(h_3k_3l_3)$ va aparţine aceleaşi axe de zonă ca şi plane $(h_1k_1l_1)$ şi $(h_2k_2l_2)$ dacă

BCU CLUJ / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

$$h_3 = mh_1 \pm nh_2,\ k_3 = mk_1 \pm nk_2,\ l_3 = ml_1 \pm nl_2 \qquad (4)$$

unde m și n sunt numere întregi.

Folosind relația (1) pentru cele patru plane cristaline obținem relațiile

$$-u + v = 0;\ -2u + v + w = 0;\ -3u + v + 2w = 0;\ -u + v + 3w = 0. \qquad (5)$$

Primele trei ecuații ale sistemului sunt îndeplinite și conduc la $u = v = w = 1$. În acest caz ultima ecuație nu este adevărată. prin urmare primele trei plane aparțin unei aceleași axe de zonă de forma [111] iar planul $(\bar{1}\,13)$ nu aparține acestei axe. Indicii oricărui plan al axei de zonă la care aparțin primele 3 plane trebuie să satisfacă condiția

$$h + k + l = 0.$$

23. În sistemul hexagonal se folosesc patru axe cristalografice $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ și $\vec{c}$. Primele trei axe se găsesc în planul perpendicular pe c și fac între ele unghiuri egale cu 120°. Între cele trei axe (fig. I.23.1) există legătura

$$\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \qquad (1)$$

Să ducem un plan a cărui urmă să fie BC. Acest plan intersectează axa a_1 la distanța OB = A_1, axa a_2 la distanța OC = A_2 și axa a_3 la OD = $-A_3$.

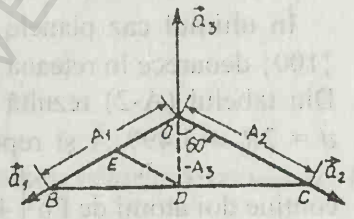


Fig. I.23.1

Ducem prin D o dreaptă paralelă la axa a_2. Din asemănarea triunghiurilor se găsește legătura dintre mărimile A_1, A_2, A_3. Triunghiul ODE este echilateral și deci AE = $A_1 - A_3$. Cele două triunghiuri asemenea sunt OBC și EBD. Din asemănare găsim

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{A_1 - A_3}{A_3} \qquad (2)$$

Ultima expresie mai poate fi scrisă astfel

$$\frac{A_1}{A_2} - \frac{A_1}{A_3} = -1 \text{ sau } \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} = \frac{1}{A_3} \qquad (3)$$

Întrucât indicii sunt mărimi inverse segmentelor tăiate de plan pe axele de coordonate și pe axa a_3, segmentul A_3 este negativ și atunci avem

$$h + k = -l \qquad (4)$$

adică al patrulea indice este egal cu suma primilor doi indici luată cu semnul minus. În consecință, planele cristaline în sistemul hexagonal se notează cu ($hkil$) sau ($hk.l$), adică în locul literei i se pune un punct.

24. Din fig. I.24.1 se poate observa așezarea în spațiu a vectorilor $\vec{r}_{111}, \vec{r}_{110}, \vec{r}_{010}$ și $\vec{r}_{112}$. Un vector în spațiul cristalin se exprimă astfel $\vec{r} = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$:

$$\vec{r} \cdot \vec{r} = r^2 \cos\varphi \qquad (1)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În problemă $a = b = c$, iar u, v, w sunt indicii direcției și deci $r_{111}=\sqrt{3}a$;

$r_{110}=\frac{a}{\sqrt{2}}$; $r_{010}=a$; $r_{112}=\frac{\sqrt{6}}{2}a$.

În sistemul cubic $\cos\varphi$ este egal cu

$$\cos\varphi=\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{h_1^2+k_1^2+l_1^2}\sqrt{h_2^2+k_2^2+l_2^2}} \quad (2)$$

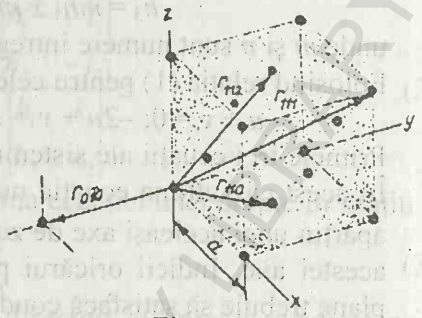


Fig I.24.1

25. Aceste plane sunt:

1) (111), $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(\bar{1}1\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$

Ultimele patru plane sunt paralele cu primele patru plane.

2) (0001) și $(000\bar{1})$

3) (100), (010), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$

În ultimul caz planele (001) și $(00\bar{1})$ nu pot intra în sistemul de plane {100} deoarece în rețeaua tetragonală $1/c \neq 1/a$.

26. Din tabelul (A-2) rezultă că distanța interatomică în rețeaua cfc a Pb este $d = 2R = 3{,}499$ Å și reprezintă dublul razei atomului de Pb. Planul (100) conține doi atomi de Pb $\left[4\left(\frac{1}{4}\right)+1\right]$ pe o suprafață egală cu a^2 și deci

$$(2R)^2=\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\right)^2;\ a^2=2(2R)^2=8R^2;$$

Ca atare găsim

$$n=\frac{2\,\text{atomi}}{2\left(3{,}399\cdot10^{-7}\right)^2\,\text{mm}^2}=8{,}2\cdot10^{12}\,\frac{\text{atomi}}{\text{mm}^2} \quad (1)$$

Planul (111) conține doi atomi de Pb, adică $3\left(\frac{1}{6}\right)+3\left(\frac{1}{2}\right)$, dar pe o suprafață

$$S=(1/2)bh;\ b=4R;\ h=2\sqrt{3}R \quad (2)$$

unde b este baza și h înălțimea; rezultă pentru suprafață $S=\sqrt{3}(2R)^2$ și deci

$$n=\frac{2\,\text{atomi}}{3(3{,}499\cdot10^{-7})}=9{,}5\cdot10^{12}\,\frac{\text{atomi}}{\text{mm}^2} \quad (3)$$

27. În algebra vectorială se demonstrează următoarea egalitate

$$\left[\vec{a}\cdot\left(\vec{b}\times\vec{c}\right)\right]\cdot\left[\vec{e}\cdot\left(\vec{f}\times\vec{g}\right)\right]=\begin{vmatrix}\vec{a}\cdot\vec{e} & \vec{a}\cdot\vec{f} & \vec{a}\cdot\vec{g}\\ \vec{b}\cdot\vec{e} & \vec{b}\cdot\vec{f} & \vec{b}\cdot\vec{g}\\ \vec{c}\cdot\vec{e} & \vec{c}\cdot\vec{f} & \vec{c}\cdot\vec{g}\end{vmatrix}. \quad (1)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se știe că $V_a = \vec{a}\cdot\left(\vec{b}\times\vec{c}\right)$ care reprezintă un produs mixt. Având în vedere (1) se obține

$$V_a^2 = \left[\vec{a}\cdot\left(\vec{b}\times\vec{c}\right)\right]^2 = \begin{vmatrix} a^2 & \vec{a}\cdot\vec{b} & \vec{a}\cdot\vec{c} \\ \vec{b}\cdot\vec{a} & b^2 & \vec{b}\cdot\vec{c} \\ \vec{c}\cdot\vec{a} & \vec{c}\cdot\vec{b} & c^2 \end{vmatrix} \qquad (2)$$

Prin V_a s-a notat volumul în rețeaua directă, iar prin V_b volumul în rețeaua reciprocă a celulelor cristaline respective. Prin dezvoltarea ultimului determinant se găsește

$$V_a^2 = a^2b^2c^2 - a^2\left(\vec{b}\cdot\vec{c}\right)^2 - b^2\left(\vec{a}\cdot\vec{c}\right) - c^2\left(\vec{a}\cdot\vec{b}\right)^2 - 2\left(\vec{a}\cdot\vec{b}\right)\left(\vec{a}\cdot\vec{c}\right)\left(\vec{b}\cdot\vec{c}\right)$$

sau $V_a^2 = a^2b^2c^2\left[1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma\right]$ (3)

Volumul V_a se pote calculea și cu ajutorul determinantului

$$V_a = \begin{vmatrix} a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \\ c_x & c_y & c_z \end{vmatrix}, \qquad (4)$$

unde elementele determinantului sunt componentele celor trei vectori $\vec{a}$, $\vec{b}$ și $\vec{c}$ pe cele trei axe de coordonate.

28. 1) Numărul de coordinație (n.c.) este egal cu numărul atomilor vecini cei mai apropiați de un atom dat. În cazul de față n.c. = 8 adică atomii din colțurile cubului.

2) Planele cu cea mai mare densitate atomică sunt planele de tipul (110) adică familia de plane {110}. Această familie de plane conține un număr de 12 plane. În celula unitate sunt șase plane de acest tip. Densitatea atomilor pe aceste plane se găsește în următorul raționament.

În centrul planului (110) se găsește un atom, iar atomii din vârfurile dreptunghiului format de cei 4 atomi participă cu 1/4 din atom. În concluzie pe aceste plane se găsesc $1+4\cdot\frac{1}{4}=2$ atomi. Deoarece suprafața acestui dreptunghi din planul (110) este egală cu $S = 2a^2$ rezultă că densitatea atomică pe plan este

$$d_{(110)} = \frac{2}{2a^2} = \frac{2}{8.18\cdot10^{-16}} = 1.72\cdot10^{15}\ \frac{\text{atomi}}{\text{cm}^2} \qquad (1)$$

3) Direcțiile de cea mai mare densitate sunt <110>. Familia de direcții <110> conține 8 direcții posibile. În celula unitate sunt 4 direcții distincte. Pe această direcție se găsesc atomul din centrul cubului și câte 2 atomi care participă cu 1/2 atom.

PCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În total sunt $1+2\cdot\frac{1}{2}$ atomi. Distanța dintre atomii din colțuri de pe diagonala mare a cubului este egală cu $\sqrt{3}a$. Rezultă că densitatea liniară a atomilor este egală cu

$$d_{[111]}=\frac{2}{\sqrt{3}a}=4{,}04\cdot10^{7}\,\frac{\text{atomi}}{\text{cm}} \qquad (2)$$

4) Coordonatele relative (exprimate în unități ale muchiei celulei) ale atomului din centrul celulei cfc sunt 1/2, 1/2, 1/2.

5) Distanța dintre atomul aflat în centrul celulei și un atom din colț este egală cu $\sqrt{3}\frac{a}{2}$.

29. 1) Dacă presupunem că atomul de rază R din centrul cubului este tangent la toți ceilalți 8 atomi aflați în colțurile celulei elementare, atunci găsim

$$2R+2R=\sqrt{3}a;\quad R\frac{\sqrt{3}a}{4}=1{,}238\ \text{Å} \qquad (1)$$

Din tabelele A-1, A-2 și A-3 se găsește pentru fier.

r_m = 1.26 Å; r_c = 1.18 Å; r_i = 0.78 Å (Fe^{1+}); pentru Fe^{2+}, r_i = 0.71 Å.

2) Unghiurile dintre legăturile interatomice sunt egale cu 90°.

3) Din fig. I.29.1a se găsește raza r a unui atom impuritate, care intră în golul octaedric, adică

$$r=\frac{a}{2}-R \qquad (2)$$

Din (1) rezultă că $a=\frac{4r}{\sqrt{3}}$ și deci (2) devine

$$r=\left(\frac{2\sqrt{3}}{3}-1\right)\cdot R=0{,}154R=0{,}191\ \text{Å} \qquad (3)$$

În total se găsesc 18 goluri octaedrice.

4) Din fig. I.29.1b se vede cum se formează un gol tetraedric. Raza golului tetraedric este egală cu

$$r=\frac{\sqrt{5}a}{4}-R \qquad (4)$$

Având în vedere că $a=\frac{4R}{\sqrt{3}}$, din (4) rezultă

$$r=\left(\sqrt{\frac{5}{3}}-1\right)\cdot R=0{,}291R=0{,}360\ \text{Å} \qquad (5)$$

În total se găsesc 24 de goluri tetraedrice.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5) Volumul unui atom v este dat de

$$v = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{\pi\sqrt{3}}{16}a^3 = 0{,}339 \cdot a^3 = 0{,}788 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3..$$

6) Numărul atomilor din celulă este egal cu 1 (atomul din centrul cubului), plus $8 \cdot \frac{1}{8}$ atomi din colțuri. În total avem $n = 2$.

30. 1) Densitatea mecanică găsită din calcule este egală cu

$$\rho_c = \frac{nMu}{V_a}, \qquad (1)$$

unde n este numărul atomilor ce intră în celula unitate, M – masa moleculară (aici $M = A$), u – unitatea atomică de masă ($1u = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g) iar $V_a = a^3$ volumul celulei.

Ținând seama de datele problemei, rezultă $\rho_C = 7{,}82\ \text{g/cm}^3$.

$$2)\ \varepsilon\% = \frac{\rho_c - \rho}{\rho} \cdot 100 = \frac{7{,}82 - 7{,}87}{7{,}87} \cdot 100 \approx -0{,}6\%. \qquad (2)$$

3) Volumul unui atom gram este dat de

$$V_A = \frac{M}{\rho} = \frac{A}{\rho} = \frac{55{,}85}{7{,}87} = 7{,}10\ \text{cm}^3. \qquad (3)$$

4) Volumul unui atom este dat de

$$v_A = \frac{V_A}{N}, \qquad (4)$$

unde N este numărul lui Avogadro. Înlocuind în (5) datele, rezultă $v_A = 1{,}18 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3$

Din problema precedentă se vede că $v_A > v$.

5) Masa unui atom de fier este egală cu

$$m_a = \frac{A}{N} = \frac{55{,}86}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 9{,}27 \cdot 10^{-23}\ \text{g} \qquad (5)$$

6) Numărul de atomi pe un cm^3 este dat de

$$n_0 = \frac{1}{v_A} = \frac{\rho N}{A} = 8{,}4 \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3} \qquad (6)$$

$$n_1 = \frac{n}{V_A} = 8{,}35 \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3} \qquad (7)$$

7) Numărul atomilor dintr-un gram este dat de

$$n_m = \frac{1}{m_a} \approx 1{,}07 \cdot 10^{22}\ \text{g}^{-1} \qquad (8)$$

31. 1) n.c. = 12

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2) (111), {111} în acest plan intră $3\cdot\frac{1}{2}$ atomi din centrele a trei fețe intersectate de planul (111) și alți $3\cdot\frac{1}{6}$ din vârfurile triunghiului echilateral format de același plan. În total sunt patru atomi, iar densitatea superficial atomică este egală cu

$$d_{(111)}=\frac{a}{\sqrt{3a^2}}=1.77\cdot10^{15}\text{ atomi/cm}^2;\quad S_{(111)}=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2. \tag{1}$$

Această familie de plane conține 8 plane. În celulă sunt 8 plane posibile distincte.

3) [110], <110>. Densitatea atomilor pe această direcție este egală cu

$$d_{[110]}=\frac{1+2\cdot1/2}{\sqrt{2}a}=3{,}93\cdot10^{7}\text{ atomi/cm}. \tag{2}$$

În general sunt 12 direcții posibile, dintre care în celula elementară 12 direcții distincte.

4) Atomul de pe fața superioară are coordonatele $[[1/2,1/2,1/2]]$.

5) Distanța dintre atomul aflat în centrul feței de bază și un oarecare alt atom din cei patru este egală cu $\frac{\sqrt{2}}{2}a$.

32. 1) Dacă atomii de pe o față a celulei sunt tangenți, rezultă

$$2R+2R=\sqrt{2}a;\quad R=\frac{\sqrt{2}a}{4}=1.275\text{ Å} \tag{1}$$

În anexele A_1, A_2 și A_3 se găsește pentru Cu

$$r_m=1.28\text{ Å};\ r_c=1.35\text{ Å};\ r_i=0.97\text{ Å și }r_i=0.80\text{ Å }(Cu^{2+}) \tag{2}$$

2) 90°.

3) Din fig. I.5.2d se găsește raza golului octaedric

$$r=\frac{a}{2}-R=(\sqrt{2}-1)R=0.414R=0.523\text{ Å}. \tag{3}$$

În total în celula rețelei cfc intră 13 goluri octaedrice.

4) Din fig. I.5.2c se vede că pentru golul tetraedric raza este egală cu

$$r=\frac{3}{4}a-R=\left(\sqrt{\frac{3}{2}}-1\right)R=0.225R=0.287\text{ Å}. \tag{4}$$

În total se găsesc 8 goluri tetraedrice.

5) Volumul unui atom de cupru este egal cu

$$v=\frac{\sqrt{2}}{24}a^3=0{,}865\cdot10^{-23}\text{cm}^3. \tag{5}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6) Numărul atomilor care intră în celulă este egal cu $6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 4$ atomi.

33. 1) Densitatea mecanică calculată este egală cu

$$\rho_0 = \frac{nMu}{V_{ab}} = 8{,}98\ \text{g/cm}^3. \quad (1)$$

2) $\varepsilon\% = \frac{\rho_c - \rho}{\rho} 100 = +0{,}22\%$ (2)

3) Volumul unui atom gram

$$V_A = \frac{A}{\rho} = 7{,}10\ \text{cm}^3 \quad (3)$$

4) Volumul unui atom

$$v_A = \frac{V_A}{N} = 1{,}18 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3. \quad (4)$$

Se vede că $v_A > v$ (5)

5) $m_a = \frac{A}{N} = 10.56 \cdot 10^{-23}$ g. (6)

6) $n_0 = \frac{1}{V} = 8.48 \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$. (7)

$$n_1 = \frac{n}{V_a} = 8.51 \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3} \quad (8)$$

7) $n_m = \frac{1}{m_a} = 0.947 \cdot 10^{22}\ \text{g}^{-1}$ (9)

34. 1) n.c.=12.

2) (0001), {0001}, sau cu altă notație (00.1); {00.1}. Densitatea atomilor pe aceste plane se găsește din

$$d_{(00.1)} = \frac{1 + 6 \cdot \frac{1}{3}}{\frac{3}{2} \cdot 3 \cdot a^2} = 1{,}12 \cdot 10^{15}\ \text{atomi/cm}^2. \quad (1)$$

În celula elementară sunt două plane distincte de acest tip care coincid cu bazele prismei hexagonale.

3) $[11\bar{2}0]$, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ sau, ținând seama că în loc de patru indici ai direcției *uvtw* putem folosi trei indici, deoarece între aceștia există legătura $u + v = -t$ deci $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ devine $\langle 11.0 \rangle$. Densitatea atomilor pe unitatea de lungime va fi egală cu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$d_{11.0}=\frac{1+2\cdot\frac{1}{2}}{2a}=3{,}12\cdot10^{7}\ \text{cm}^{-1} \qquad (2)$$

În celula unitate sunt șase direcții distincte.

4) Atomul de pe fața superioară are coordonatele [[0001]].

5) Distanța cea mai mică dintre atomii vecini este egală cu a, dacă $\frac{c}{a}=1{,}633$.

În cazul magneziului c/a = 1,621 și deci 6 atomi se găsesc la distanța a = 3,2028 Å, iar alți șase atomi la distanța

$$r=\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2+\left(\frac{2}{3}\cdot\frac{\sqrt{3}a}{2}\right)^2}=\sqrt{\frac{c^2}{4}+\frac{a^2}{3}}=3{,}190\ \text{Å} \qquad (3)$$

35. 1) $2R=a$, $R=\frac{a}{2}$

Din anexele A_1, A_2 și A_3 se găsește pentru magneziu r_m = 1,6 Å, r_c = 1,5 Å, r_i = 0,72 Å

2) 60°.

3) Din fig. I.5.4b găsim raza golului octaedric

$$r=\frac{\sqrt{2}}{2}a-R=\left(\sqrt{2}-1\right)R=0{,}657\ \text{Å}. \qquad (1)$$

În total sunt șase goluri octaedrice.

4) Din fig. I.5.4a se găsește raza golului tetraedric

$$r=\frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{2}}a-R=\left(\sqrt{\frac{3}{2}}-1\right)R=0{,}225R=0{,}360\ \text{Å} \qquad (3)$$

În total sunt 20 de goluri tetraedrice.

5) Volumul unui atom de magneziu este egal cu

$$v=\frac{4\pi}{3}\frac{a^3}{2^3}=\frac{\pi}{6}a^3=1{,}72\cdot10^{-23}\ \text{cm}^3 \qquad (4)$$

6) Numărul atomilor care intră în celula hexagonală compactă este egal cu

$$n=n_i+\frac{n_f}{2}+\frac{n_c}{6}, \qquad (5)$$

unde n_i = 3 și reprezintă numărul atomilor din interiorul celulei, n_f = 2 reprezintă numărul atomilor de pe fețe și n_c = 12 reprezintă numărul atomilor aflați în colțurile celulei hexagonale. Înlocuind în (5) valorile de mai sus se obține n = 6.

36. 1) Densitatea mecanică calculată este dată de

BU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\rho_c = \frac{n \cdot A u}{V_u} = 1{,}749\ \text{g/cm}^3;\quad V_u = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^3 c \qquad (1)$$

$$2)\ \varepsilon\% = \frac{\rho_c - \rho}{\rho} \cdot 100 = +0{,}51\% \qquad (2)$$

$$3)\ V_{at} = \frac{A}{\rho} = 14\ \text{cm}^3 \qquad (3)$$

$$4)\ v_{at} = \frac{V_{at}}{N} = 2{,}32 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3;\ \text{deci } v_{at} > v; \qquad (4)$$

$$5)\ m_a = \frac{A}{N} = 4{,}03 \cdot 10^{-23}\ \text{g} \qquad (5)$$

$$6)\ n_v = \frac{N}{V_{at}} = 3 \cdot 10^{23}\ \text{cm}^{-3} \qquad (6)$$

$$n_v = \frac{n}{V_u} = 4{,}33 \cdot 10^{23}\ \text{cm}^{-3} \qquad (7)$$

$$7)\ n_m = \frac{1}{m_a} = 2{,}48 \cdot 10^{23}\ \text{g}^{-1} \qquad (8)$$

37. 1) n.c.=4.

2) (110), {110}.

$$d_{(110)} = \frac{4}{\sqrt{2}a^2} = 8{,}86 \cdot 10^{14}\ \text{atomi/cm}^2 \qquad (1)$$

Familia (110) conține 12 plane. În celula elementară sunt 6 plane.

3) [110], <110>

$$d_{[110]} = \frac{2}{\sqrt{2}a} = 2{,}51 \cdot 10^7\ \text{atomi/cm};\ d = \frac{n}{2};\ l_{110} = \sqrt{2}a. \qquad (2)$$

Dacă se consideră densitatea atomică pe o lungime egală cu cea mai mică distanță interatomică, atunci direcția de cea mai mare densitate atomică este [111], <111> și deci

$$d_{[111]} = \frac{4}{a\sqrt{3}} = 4{,}08 \cdot 10^7\ \text{atomi/cm};\ l = \frac{\sqrt{3}a}{4} \qquad (3)$$

Pe toată diagonala mare a cubului densitatea este dată de

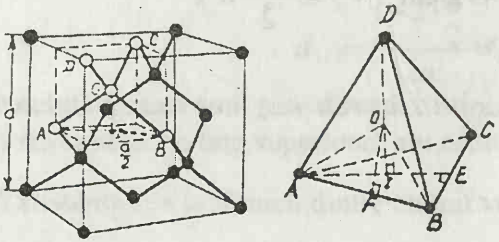
$$d_{[111]} = \frac{2}{a\sqrt{3}} = 2{,}04 \cdot 10^4\ \text{atomi/cm};\ l = \sqrt{3}a;$$

adică jumătate din valoarea densității precedente. Familia <110> cuprinde în total 12 direcții, iar în celulă se găsesc 12 direcții distincte.

4) Atomul din centrul feței superioare are coordonatele [[1/2, 1/2, 1]].

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5) Această distanță se găsește folosind figura I.37.1. Pe figura I.37.1a, atomii O, A, B, C și D notați cu cerculețe formează un tetraedru regulat cu centrul în O. Atomul din centrul tetraedrului formează o coordinație tetraedrică specifică multor semiconductori ca Si, Ge, ș.a. Aceasta înseamnă că acest atom este egal distanțat de cei patru atomi din vârfurile tetraedrului. Rezultă că muchiile tetraedrului sunt egale, adică



a) b)

Fig. I.37.1

$AB = BC = CD = AD = a = 2R$. Prin R am notat raza atomilor identici din cele patru colțuri. Din geometrie (fig. I.37.1b) se știe că $AI = (2/3)AE$ iar $EI = (1/3)AE$. Distanța DI va fi egală cu

$$DI = \sqrt{AD^2 - AI^2} = \sqrt{\frac{2}{3}}a$$

Vom nota cu d distanțele $AO = BO = CO = DO$. Observăm că $AF = a/2$ și din figură rezultă

$$d = AO = \sqrt{AI^2 + (DI - OD)^2} \text{ sau } d^2 = AI^2 + (DI - d)^2$$

Având în vedere că $AI = (2/3)AE$ și că

$$AE = \sqrt{AB^2 - BE^2} = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{4}} = \frac{\sqrt{3}}{2}a \text{ rezultă}$$

$$d^2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{3}a\right)^2 + \left[\left(\sqrt{\frac{2}{3}}a\right)^2 - d\right]^2.$$

De mai sus găsim $a = 2d\sqrt{\frac{2}{3}}$ sau $d = \frac{a}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} = a\sqrt{\frac{3}{8}} = 0{,}612a$.

Pe diagonala spațială a cubului având lungimea egală cu $D = a\sqrt{3}$ se găsesc patru atomi de germaniu. Rezultă că cea mai mică distanță între atomii de germaniu este $d_1 = D/4 = \frac{a}{4}\sqrt{3}$.

38. 1) $2R = \frac{\sqrt{3}}{4}a$; $R = \frac{\sqrt{3}}{8}a = 1.2225$ Å.

Din anexele A_1, A_2 și A_3 rezultă pentru germaniu razele $r_m = 1.48$Å, $r_c = 1.22$ Å, $r_i = 0.68$ Å (Ge^{1+}) și $r_i = 0{,}48$Å (Ge^{2+})

2) Din figura I.37.1b rezultă

$$\sin\bullet\ AOF = \frac{AF}{OA} = \frac{\frac{a}{2}}{\frac{a}{2}\sqrt{3}} = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0{,}8116,\ \bullet\ AOF = 54°44'.$$

Unghiul dintre legăturile tetraedrice $\bullet\ AOB = 2\bullet\ AOF = 109°28'$.

5) $v = 0{,}767 \cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3$

6) $n = 4 + 6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 8$

1) $\rho_c = \frac{nAu}{V_a} = 5{,}33\ \text{g/cm}^3$

2) $\varepsilon\% = \frac{\rho_c - \rho}{\rho} \cdot 100 = +0{,}124\%$

3) $V_A = \frac{A}{\rho} = 13{,}65\ \text{cm}^3$

4) $v_A = \frac{A}{\rho N} = 2{,}7 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^3$ şi $v_1 > v$.

5) $m_a = \frac{A}{N} = 12{,}07 \cdot 10^{-23}\ \text{g}$

6) $n_0 = \frac{N}{V} = 4{,}4 \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$

$n_1 = \frac{n}{V_a} = 4{,}425 \cdot 10^{22}\ \text{cm}^{-3}$, $V_a = a^3$

7) $n_A = \frac{N}{A} = 8{,}3 \cdot 10^{25}\ \text{g}^{-1}$

39. Din relația care definește legătura dintre vectorii $\vec{a}_i$ și $\vec{b}_k$ se vede că vectorul $\vec{b}_1$ este perpendicular pe vectorii $\vec{a}_2$ și $\vec{a}_3$, ceea ce înseamnă că vectorii $\vec{b}_1$ și $\vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ se găsesc în același plan și deci se pot scrie relațiile următoare

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= n_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \\ \vec{b}_2 &= n_2(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \\ \vec{b}_3 &= n_3(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \end{aligned} \qquad (1)$$

unde $n_i \neq 0$ sunt niște coeficienți care trebuie să fie determinați. Dacă ultimele expresii se înmulțesc scalar corespunzător cu $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$, vom găsi

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = n_i V_a. \qquad (2)$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucât $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_i = 1$ rezultă că $n_i = 1/V_a$.

În final se obține

$$\vec{b}_i = \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{V_a};\ i \neq j \neq k, \tag{3}$$

unde indicii $i, j, k = 1, 2, 3$ se iau prin permutări circulare. Fiecare vector $\vec{a}_i$ la rândul său este perpendicular pe vectorii rețelei reciproce ($i \neq k$) și analog se poate scrie

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{b}_j \times \vec{b}_k}{V_b};\ i \neq j \neq k, \tag{4}$$

unde V_b este volumul celulei elementare primitive în spațiul reciproc. Vectorii reciproci pentru oricare rețea neprimitivă pot fi construiți după ce mai întâi se găsesc parametrii rețelei primitive corespunzătoare rețelei neprimitive directe. Cu acești vectori primitivi se construiesc vectorii reciproci $\vec{b}_k$.

40. Știind că $\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3 = b_2 b_3 \cos\alpha$, rezultă

$$\cos\alpha = \frac{\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3}{b_2 b_3}.$$

Pentru a găsi expresiile formelor de tip $\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3$, vom folosi o relație care se demonstrează în algebra vectorială, de forma

$$(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = (\vec{a} \cdot \vec{b})(\vec{b} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{c}) b^2 \tag{1}$$

Vectorii $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ sunt vectorii rețelei primitive directe. Din cele de mai sus găsim

$$\cos\alpha' = \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}$$

$$\cos\beta' = \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\alpha\sin\gamma} \tag{2}$$

$$\cos\gamma' = \frac{\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}$$

unde $\alpha = \sphericalangle(\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = \sphericalangle(\vec{a}, \vec{c})$, $\gamma = \sphericalangle(\vec{a}, \vec{b})$.

41. Vom efectua produsul scalar

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = \frac{\vec{b}_2 \times \vec{b}_3}{V_b} \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V_a};\ V_b = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \tag{1}$$

În algebra vectorială se arată că

BCUIASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$(\vec{r}_1 \times \vec{r}_2)\cdot(\vec{r}_3 \times \vec{r}_4) = \begin{vmatrix} \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_3 & \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_4 \\ \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_3 & \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_4 \end{vmatrix} \quad (2)$$

Având în vedere relația de mai sus și ținând seama că $\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 = 1$, obținem

$$(\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_2)(\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_3) - (\vec{b}_3 \cdot \vec{a}_2)(\vec{b}_2 \cdot \vec{a}_3) = V_a V_b \quad (3)$$

Deoarece partea stângă a expresiei (3) este egală cu 1, rezultă

$$V_a = \frac{1}{V_b} \quad (4)$$

42. Distanța interplanară d_{hkl} este dată de relația

$$d_{hkl} = \frac{\vec{a}}{h}\cdot\vec{n} = \frac{\vec{b}}{k}\cdot\vec{n} = \frac{\vec{c}}{l}\cdot\vec{n} \quad (1)$$

Mărimile a/h, b/k și c/l sunt distanțele pe axele cristalografice obținute prin intersecția planului cristalin (hkl) cu aceste axe.

Întrucât

$$\vec{n} = \frac{\vec{B}}{B}; d_{hkl} = \frac{\vec{B}}{B}\cdot\frac{\vec{a}}{h}; |\vec{n}| = 1; |\vec{B}| = B, \quad (2)$$

rezultă $(\vec{B}\cdot\vec{a}) = h$. Întrucât între vectorii direcți și reciproci există relația

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_k = \delta_{ik} = \begin{cases} 1, i = k \\ 0, i \neq k \end{cases}, \quad (3)$$

atunci se obține $d_{hkl} = \frac{1}{B}$.

43. Distanța interplanară se determină din

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = B^2 = h^2 b_1^2 + k^2 b_2^2 + l^2 b_3^2 + 2hk(\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2) + 2hl(\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_3) + 2kl(\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3),$$

unde b_1, b_2, b_3 sunt vectorii reciproci (vezi problema 39) și expresiile vectorilor rețelei reciproce sunt date în problema 39. În final vom găsi

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2(\vec{b}\times\vec{c})^2 + k^2(\vec{c}\times\vec{a})^2 + l^2(\vec{a}\times\vec{b})^2 + 2hk(\vec{b}\times\vec{c})\cdot(\vec{c}\times\vec{a}) + 2kl(\vec{c}\times\vec{a})\cdot(\vec{a}\times\vec{b}) + 2lh(\vec{a}\times\vec{b})\cdot(\vec{b}\times\vec{c})}{V_a^2},$$

unde V_a este volumul celulei unitate (vezi problema 27). Produsul scalar al produselor vectoriale se calculează folosind formula (2) din problema 41.

Vom introduce următoarele notații

$$S_{11} = (\vec{b}\times\vec{c})^2 = b^2c^2\sin^2\alpha;$$

$$S_{22} = (\vec{c}\times\vec{a})^2 = a^2c^2\sin^2\beta;$$

$$S_{33} = (\vec{a}\times\vec{b})^2 = a^2b^2\sin^2\gamma$$

$$S_{21} = (\vec{a}\times\vec{c})\cdot(\vec{c}\times\vec{a}) = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma);$$

BCU "ASTRA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$S_{22} = (\vec{b} \times \vec{a}) \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = a^2 bc(\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha);$$
$$S_{13} = (\vec{c} \times \vec{b}) \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = ab^2 c(\cos\gamma \cos\alpha - \cos\beta).$$

Având în vedere aceste notații se obține următoarea expresie

$$\frac{1}{d_{khl}^2} = \frac{1}{V_a^2}\left(S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl\right).$$

44. Unghiul dintre planele cristaline $(h_1k_1l_1)$ şi $(h_2k_2l_2)$ în cazul general se determină ca unghiul dintre normalele celor două plane cristaline. Având în vedere că direcția vectorului reciproc coincide cu direcția normalei la plan, se poate scrie

$$\cos\varphi = \frac{\vec{B}_1 \cdot \vec{B}_2}{B_1 B_2} \qquad (1)$$

Produsul $\vec{B}_1 \cdot \vec{B}_2$ este egal cu

$$\vec{B}_1 \cdot \vec{B}_2 = \frac{1}{V_a^2}\left[S_{11}h_1h_2 + S_{22}k_1k_2 + S_{33}l_1l_2 + S_{23}(k_1l_2 + k_2l_1) + S_{13}(l_1h_2 + l_2h_1) + S_{12}(h_1k_2 + h_2k_1)\right] \qquad (2)$$

Rezultă în final expresia

$$\cos\varphi = \frac{d_1d_2}{V_a^2}\left[S_{11}h_1h_2 + S_{22}k_1k_2 + S_{33}l_1l_2 + S_{23}(k_1l_2 + k_2l_1) + S_{13}(l_1h_2 + l_2h_1) + S_{12}(h_1k_2 + h_2k_1)\right], \qquad (3)$$

unde S_{ik} şi V_a au semnificațiile date în problemele 43, respectiv 27.
Aici d_1, d_2 sunt distanțele interplanare corespunzătoare celor două familii de plane cristaline.

45. Notăm cu [[uvw]] coordonatele unui nod cristalin. Perioada de identitate reprezintă distanța dintre două noduri identice succesive. Vectorul care leagă cele două noduri se notează cu

$$\vec{I}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \qquad (1)$$

Dacă ultima expresie se înmulțește scalar cu $\vec{I}_{uvw}$, se obține

$$I_{uvw}^2 = \sum_{k=1}^{3}\sum_{i=1}^{3} a_i a_k q_{ik} \qquad (2)$$

Dezvoltată, ultima expresie devine:

$$I_{uvw} = \sqrt{a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2bcvw\cos\alpha + 2cawu\cos\beta + 2abvu\cos\gamma} \qquad (3)$$

46. Acest unghi se determină ca unghiul dintre dreaptă şi normala la plan ce coincide cu vectorul reciproc al planului cristalin (hkl). Astfel cosinusul unghiului Ψ este egal cu

$$\cos\Psi = \frac{\vec{I}_{uvw} \cdot \vec{B}}{I_{uvw} B}$$

$$\vec{I}_{uvw} \cdot \vec{B} = hu + kv + lw$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\cos\Psi = \frac{(hu+kv+lw)\cdot V_a}{\sqrt{a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2+2bcvw\cos\alpha+2cawu\cos\beta+2abvu\cos\gamma}} \times$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{S_{11}h^2+S_{22}k^2+S_{33}l^2+2S_{12}hk+2S_{23}kl+2S_{13}hl}}$$

În mod asemănător se poate determina şi unghiul dintre două direcţii cristaline $[u_1v_1w_1]$ şi $[u_2v_2w_2]$.

47. Nu totdeauna este convenabil să alegem, chiar pentru o substanţă simplă alcătuită din acelaşi fel de atomi, o celulă primitivă de volum minim. Celula cvc este dublu primitivă; ca axe ale reţelei primitive corespunzătoare reţelei cvc se aleg trei diagonale spaţiale ale unor cuburi dispuse ca în fig. I.47.1. Din figură rezultă următoarele expresii pentru vectorii translaţiei primitive

$$\vec{a}' = \frac{a}{2}\left(-\vec{i}+\vec{j}+\vec{k}\right)$$

$$\vec{b}' = \frac{a}{2}\left(\vec{i}-\vec{j}+\vec{k}\right)$$

$$\vec{c}' = \frac{a}{2}\left(\vec{i}+\vec{j}-\vec{k}\right)$$

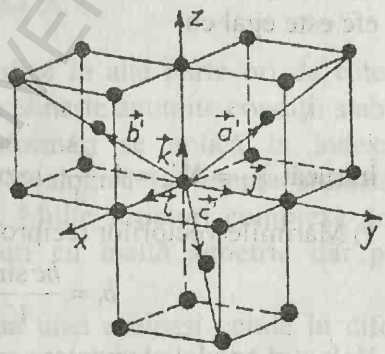


Fig. I.47.1

Vectorii primitivi $\vec{a}'$, $\vec{b}'$, $\vec{c}'$ leagă un nod luat ca origine de nodurile din centrele celor trei cuburi. Celula primitivă α-Fe este un romboedru cu muchia egală cu $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ şi cu unghiurile dintre muchiile adiacente egale cu α_{ik}. Calculele dau

$$\cos\alpha_{ik} = -\frac{1}{3};\ \alpha_{ik} = 109°28'.$$

48. Volumul celulei a fost calculat în problema 27. Având în vedere expresiile vectorilor primitivi $\vec{a}', \vec{b}'$ şi $\vec{c}'$ din problema 47, găsim expresia volumului celulei primitive care este de forma $V_p = \vec{a}'\cdot\left(\vec{b}'\times\vec{c}'\right)$

$$V_p = \frac{a^3}{8}\begin{vmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{vmatrix} \qquad (1)$$

Pentru a găsi valoarea acestui volum vom calcula V_p^2 din care rezultă

$$V_p^2 = \frac{a^6}{8}\begin{vmatrix} 3 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{vmatrix} = \frac{a^6}{4} \tag{2}$$

De mai sus găsim

$$V_p = \frac{a^3}{2} \tag{3}$$

Întrucât rețeaua cvc este dublu primitivă, rezultă că celula corespunzătoare are volumul

$$V_a = 2V_p = 2 \cdot \frac{a^3}{2} = a^3. \tag{4}$$

În același mod se arată că volumul celulei primitive corespunzătoare celulei cfc este egal cu

$$V_p = \frac{a^3}{4}. \tag{5}$$

Întrucât $V_a = 4V_p = 4 \cdot \frac{a^3}{4}$, rezultă că celula cfc este cvadruplu primită.

49. 1) Mărimile vectorilor reciproci sunt date de

$$b_1 = \frac{bc\sin\alpha}{V_a},\ b_2 = \frac{ca\sin\beta}{V_a},\ b_3 = \frac{ab\sin\gamma}{V_a}. \tag{1}$$

Volumul celulei elementare este egal cu

$$V_a = abc\left(1-\cos^2\beta\right)^{1/2} = abc\sin\beta \tag{2}$$

Din expresia (2) (vezi problema 40) rezultă $\alpha' = \gamma' = 90°$ și $\beta' = 83{,}5°$.

Vectorii reciproci $\vec{b}_k$ exprimați în $Å^{-1}$ au valorile

$b_1 = 0{,}118\ Å^{-1}$, $b_2 = 0{,}114\ Å^{-1}$, $b_3 = 0{,}0632\ Å^{-1}$.

Aceiași vectori exprimați adimensional (prin înmulțire cu λ) au valorile $b_1 = 0{,}118 \cdot 1{,}54 = 0{,}182$; $b_2 = 0{,}114 \cdot 1{,}54 = 0{,}175$; $b_3 = 0{,}632 \cdot 1{,}54 = 0{,}0975$ (3)

2) $V_a = abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$ (4)

Introducând valoarea numerică a lui V_a în relațiile (1), găsim pentru b_k

$b_1 = 0{,}210\ Å^{-1}$, $b_2 = 0{,}134\ Å^{-1}$, $b_3 = 0{,}134\ Å^{-1}$.

$\alpha' = 67°$, $\beta' = 48°$, $\gamma' = 83{,}5°$ sau

$\alpha' = 113°$, $\beta' = 132°$, $\gamma' = 83{,}5°$.

3) Introducând valorile date în expresiile (1) și (4) se obțin

$b_1 = 0{,}348\ Å^{-1}$, $b_2 = 0{,}223\ Å^{-1}$, $b_3 = 0{,}224\ Å^{-1}$.

$\alpha' = 33{,}3°$, $\beta' = 26{,}2°$, $\gamma' = 36{,}9°$ sau

$\alpha' = 146{,}7°$, $\beta' = 153{,}8°$, $\gamma' = 36{,}9°$.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

50. Având în vedere expresiile vectorilor reciproci (vezi problema 39) şi cunoscând că volumul celulei hexagonale este $V_a = \frac{3}{2}\sqrt{3}a^2c$, deoarece $\alpha = \beta = 90°$ şi $\gamma = 120°$, iar $a = b$, se găsesc următoarele valori

$$b_1 = \frac{bc}{V_a} = \frac{2\sqrt{3}}{9a} \approx 0{,}12\ \text{Å}^{-1}$$

$$b_2 = \frac{ca}{V_a} = \frac{2\sqrt{3}}{9a} \approx 0{,}12\ \text{Å}^{-1}$$

$$b_3 = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{}{V_a}ab \approx 0{,}64\ \text{Å}^{-1}.$$

51. Necesitatea transformării unei celule cristaline în altă parte ori de câte ori celula găsită prin analiză structurală nu îndeplineşte anumite condiţii stabilite în prealabil. De asemenea, aceste transformări se aplică la indexarea debyegramelor, când se foloseşte metoda analogică (substanţa studiată se compară cu alta înrudită structural cu ea). Multe structuri complexe pot fi considerate ca provenind din alte structuri cu înaltă simetrie dar puţin deformate, distorsionate.

O astfel de problemă apare şi la descrierea unei aceleaşi celule în diferite sisteme cristalografice. Problema transformării sistemului cristalografic de coordonate apare la studiul substructurilor sau suprastructurilor, când unele maxime de difracţie sunt atribuite substructurii (de obicei cele mai intense), iar liniile suplimentare se atribuie suprastructurii, care apare fie din cauza deplasării atomilor în comparaţie cu structura ideală, fie ca o consecinţă a unei succesiuni logice a atomilor de natură diferită. În primul caz, intensitatea liniilor de suprastructură depinde de mărimea deplasării atomilor şi de regulă creşte cu creşterea lui $1/d^2$. În cel de al doilea caz intensitatea este funcţie de diferenţa relativă a numerelor atomice Z şi de obicei se micşorează întrucâtva cu creşterea lui $1/d^2$. În aceste transformări se poate preciza grupul spaţial cristalin. În aceste transformări este necesar ca coordonatele din grupul spaţial iniţial şi grupul spaţial corespunzător structurii reale să fie compatibile unele cu altele. În acest caz, este necesar să se considere posibilitatea alegerii diferite a originii sistemului de coordonate.

Vom nota cu a, b, c şi A, B, C unităţile elementare sau perioadele de identitate în sistemul vechi, iniţial şi respectiv nou de coordonate cristalografice. Cele două transformări se scriu după cum urmează

$$\vec{A} = a_{11}\vec{a} + a_{12}\vec{b} + a_{13}\vec{c}$$

ROMANIAN ACADEMY LIBRARY

$$\vec{B} = a_{21}\vec{a} + a_{22}\vec{b} + a_{23}\vec{c} \qquad (1)$$
$$\vec{C} = a_{31}\vec{a} + a_{32}\vec{b} + a_{33}\vec{c}$$

$$\vec{a} = c_{11}\vec{A} + c_{12}\vec{B} + c_{13}\vec{C}$$
$$\vec{b} = c_{21}\vec{A} + c_{22}\vec{B} + c_{23}\vec{C} \qquad (2)$$
$$\vec{c} = c_{31}\vec{A} + c_{32}\vec{B} + c_{33}\vec{C}$$

Vectorii $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ şi $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ sunt necoplanari. Coeficienţii a_{ij} şi c_{ij} sunt cosinuşii unghiurilor dintre axele de coordonate care se transformă. Prima transformare se numeşte transformare directă, iar cea de a doua transformare inversă. Între coeficienţii a_{ij} şi c_{ij} corespunzători celor două transformări există următoarele relaţii

$$\sum a_{li} c_{jl} = \sum a_{il} c_{lj} = \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases} \qquad (3)$$

Matricele celor două transformări au forma

$$M = \begin{Vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{Vmatrix}; M^{-1} = \begin{Vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{Vmatrix} \qquad (4)$$

Expresiile (1) şi (2) mai pot fi scrise sub forma

$$\begin{Vmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \\ \vec{C} \end{Vmatrix} = M \cdot \begin{Vmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{Vmatrix}; \begin{Vmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{Vmatrix} = M^{-1} \cdot \begin{Vmatrix} \vec{A} \\ \vec{B} \\ \vec{C} \end{Vmatrix} \qquad (5)$$

Produsul dintre cele două matrici $M^{-1} \cdot M = 1$. Valoarea D a determinantului matricii M arată dacă prin transformarea axelor de coordonate, volumul celulei s-a modificat sau nu. Dacă $D = 1$ celula şi-a păstrat volumul anterior. În ceea ce priveşte forma celulei, aceasta poate varia.

Ca urmare a schimbării sistemului de referinţă, se schimbă şi indicii planelor cristaline ca şi indicii direcţiilor cristaline. Fiecărui nod al reţelei reciproce îi corespund plane în spaţiul cristalin direct, de aceea el trebuie să rămână la aceeaşi distanţă de originea axelor de coordonate, indiferent de alegerea celulei elementare, adică

$$h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 = H\vec{B}_1 + K\vec{B}_2 + L\vec{B}_3, \qquad (6)$$

unde $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ şi $\vec{B}_1, \vec{B}_2, \vec{B}_3$ sunt vectorii reciproci corespunzători celor două tipuri de plane din celula veche, respectiv nouă care satisfac relaţii de forma

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_k = \delta_{ik} = \begin{cases} 1, i = k \\ 0, i \neq k \end{cases}, \quad \vec{A}_i \cdot \vec{B}_k = \delta_{ik} = \begin{cases} 1, i = k \\ 0, i \neq k \end{cases} \tag{7}$$

Astfel, pentru indicii Miller, expresiile de transformare sunt de forma

$$\begin{aligned} H &= a_{11}h + a_{12}k + a_{13}l \\ K &= a_{21}h + a_{22}k + a_{23}l \\ L &= a_{31}h + a_{32}k + a_{33}l \end{aligned} \qquad \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = (M)\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = (M^{-1})\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} \tag{8}$$

După cum se vede, matricea transformării indicilor planelor coincide cu matricea transformării axelor de coordonate. În ceea ce privește transformarea indicilor direcțiilor cristaline, trebuie să fie îndeplinită condiția

$$\vec{A}U + \vec{B}V + \vec{C}W = \vec{a}u + \vec{b}v + \vec{c}w. \tag{9}$$

Ultima condiție arată că direcția rămâne nemodificată la schimbarea celulei elementare. Dacă se introduc în membrul drept al ultimei relații expresiile lui $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ rezultă

$$\begin{aligned} U &= c_{11}u + c_{12}v + c_{13}w \\ V &= c_{21}u + c_{22}v + c_{23}w \\ W &= c_{31}u + c_{32}v + c_{33}w \end{aligned} \qquad \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix} = \left(M^{-1}\right)' \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \tag{10}$$

Prin urmare indicii direcțiilor sau muchiilor se transformă cu ajutorul matricii inverse transpuse M^{-1}, ceea ce reprezintă o lege contravariantă. Pentru indicii u, v, w, legea de transformare are forma

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = (M)' \begin{pmatrix} U \\ V \\ W \end{pmatrix} \tag{11}$$

Matricea M' reprezintă matricea transpusă a lui M.

La expresia (11) se ajunge dacă se înmulțește pe rând expresia (9) cu vectorii reciproci $\vec{b}_k$. După această introducere teoretică necesară, să trecem la rezolvarea problemei. Trecerea de la celula cubică la cea hexagonală este posibilă deoarece în celula cubică avem axe de simetrie de ordinul trei (patru diagonale spațiale ale cubului). Translațiile cele mai scurte, perpendiculare pe axele de ordinul trei sunt translații după diagonalele fețelor de cub. Trei direcții în celula hexagonală sunt echivalente. Le vom nota cu A, B, C. Din figura I.51.1 rezultă

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\vec{a}_1 = \vec{A} = \vec{a} - \vec{b}$$
$$\vec{a}_2 = \vec{B} = \vec{b} - \vec{c} \qquad (12)$$
$$\vec{a}_3 = \vec{C} = \vec{c} - \vec{a}$$
$$\vec{c}_{II} = \vec{a} + \vec{b} + \vec{c}$$

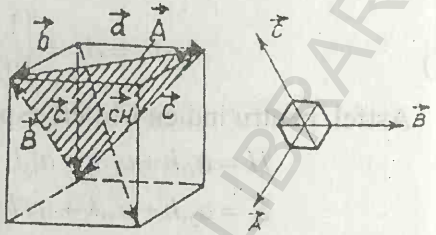


Fig. I.51.1

Unghiurile dintre axele a_1, a_2, a_3 sunt egale între ele şi egale cu 120°.

Planul haşurat pe ultima figură format de diagonalele a trei feţe de cub este perpendicular pe diagonala spaţială a cubului, notată cu $\vec{c}_{II}$. Din figură rezultă

$$\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \qquad (13)$$

adică cele trei axe formează un poligon închis (un triunghi). În ceea ce priveşte indicii Miller, transformarea acestora este dată de

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ I \\ L \end{pmatrix} = (M) \cdot \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}; M = \begin{Vmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{Vmatrix} \qquad (14)$$

Din ultimele relaţii rezultă

$$H = h - k\,;\; K = k - l\,;\; L = h + k + l\,;\; I = -(H + K) = -h + l \qquad (15)$$

Un maxim de difracţie cu indicii $hk0$ în sistemul cubic pe o debyegramă reprezintă suma liniilor cu indicii $hk0$, $h0l$, $0kl$, care diferă prin ordinea şi semnele indicilor Miller, fapt care trebuie avut în vedere la descifrarea röentgenogramelor, la indexarea liniilor în sistemul de referinţă hexagonal. Relaţiile de transformare a indicilor direcţiilor au forma

$$\begin{pmatrix} U \\ V \\ T \\ W \end{pmatrix} = \left(M^{-1}\right)' \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \qquad (16)$$

În acest caz planele care diferă numai prin ordinea indicilor şi semnul lui l vor avea aceeaşi distanţă interplanară şi reflexele provenite din aceste plane pe debyegramă se vor contopi, suprapune. Acest lucru este valabil şi pentru planele cu indicii $hkil$ şi $\bar{h}\bar{k}\bar{i}\bar{l}$.

52. Presupunem că noile perioade de identitate pe cele trei direcţii sunt $\vec{A}, \vec{B}$ şi $\vec{C}$, iar vechile direcţii $\vec{a}, \vec{b}$ şi $\vec{c}$. Volumul celulei transformate (al noii celule) este dat de

$$V_A = \vec{A}\cdot\left(\vec{B}\times\vec{C}\right) \qquad (1)$$

Având în vedere expresiile lui $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ (vezi problema 51) şi ţinând seama de formele concrete a lui A, B, C, în funcţie de a, b, c, se găseşte pentru volumul noii celule următoarea formulă

$$V_A = V_a\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = V_a D;\quad V_a = \vec{a}\cdot\left(\vec{b}\times\vec{c}\right) \qquad (2)$$

Dacă $D = \pm 1$ atunci noua celulă rezultată prin transformarea axelor cristalografice este primitivă.

53. Pe figura I.53.1 este dată distribuţia nodurilor conform datelor problemei. Prin ● s-au reprezentat nodurile din poziţiile 000, iar prin ⊙ - nodurile din poziţiile 1/2, 1/2, 1/2. Prin linii pline (——) se dă reţeaua cu axele iniţiale $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Noua celulă cu axele $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ este reprezentată prin (...). Axele $\vec{b}$ şi $\vec{B}$ sunt perpendiculare pe planul desenului. Distribuţia nodurilor în reţeaua monoclinică centrată în volum I este dată prin axele $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, iar prin folosirea axelor $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ (celulă centrată în bază) se descrie noua distribuţie. Din figură rezultă

$$\vec{A} = \vec{a};\ \vec{B} = \vec{b};\ \vec{C} = \vec{a} + \vec{c} \qquad (1)$$

Matricea M a transformării axelor este de forma:

$$M = \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \qquad (2)$$

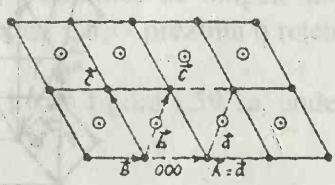


Fig. I.53.1

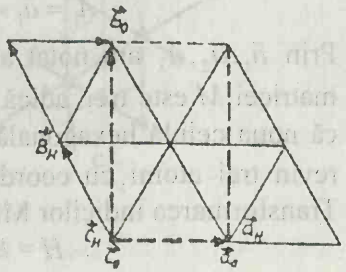
Deoarece modulul acestei matrici este egal cu unu rezultă că volumul celulei rezultate la transformarea axelor de coordonate nu se modifică. Matricile transformării axelor şi indicilor coincid. Noii indici H, K, L se pot obţine din indicii vechi h, k, l cu ajutorul transformării

$$H = h\ ;\ K = k\ ;\ L = h + l$$

54. Axele celulei hexagonale ortogonale sunt date de (fig. I.54.1)

$$\vec{a}_0 = \vec{a}_H\ ;\ \vec{b}_0 = \vec{a}_H + 2\vec{b}_H\ ;\ \vec{c}_0 = \vec{c}_H .$$

Pe fig. I.54.1 sunt reprezentate celulele hexagonală şi ortohexagonală unde prin ——— am reprezentat reţeaua hexagonală cu axele $\vec{a}_H, \vec{b}_H, \vec{c}_H$ iar prin – – – – am



reprezentat rețeaua ortohexagonală cu axele $\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{c}_0$. Axele $\vec{c}_H$ și $\vec{c}_0$ sunt perpendiculare pe desen. Având în vedere că modulul matricei este egal cu doi, aceasta înseamnă că noua celulă reprezentată punctat pe figură este dublă față de celula inițială. Având în vedere că matricea transformării indicilor Miller este identică cu matricea transformării axelor rezultă

$$h_0 = h_H;\ k_0 = h_H + 2k_H;\ l_0 = l_H.$$

55. Axele celulei romboedrice $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3$, sunt indicate pe figura I.55.1, iar axele celulei hexagonale P sunt notate cu $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Din aceeași figură rezultă

$$\vec{A}_1 = \vec{a} + \vec{c};\ \vec{A}_2 = \vec{b} + \vec{c};\ \vec{A}_3 = -(\vec{a} + \vec{b}) + \vec{c}.$$

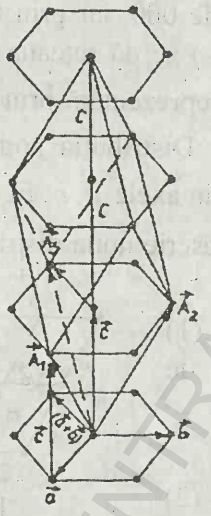


Fig. I.55.1

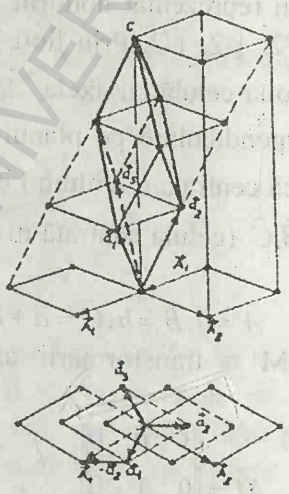


Fig. I.56.1

Modulul matricii este egal cu trei, ceea ce înseamnă că volumul noii celule se transformă față de celula inițială. Indicii Miller se transformă astfel

$$H = h + l;\ K = k + l;\ L = -h - k + l.$$

56. Luând axele $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{C}$, pentru celula hexagonală (vezi fig. I.56.1) în urma transformării obținem

$$\vec{A}_1 = \vec{a}_1 - \vec{a}_2;\ \vec{A}_2 = \vec{a}_2 - \vec{a}_3;\ \vec{C} = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3.$$

Prin $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ am notat axele celulei romboedrice ($a_1 = a_2 = a_3$). Modulul matricei M este trei, adică celula s-a triplat ca volum. Din fig. I.56.1 se vede că noua celulă hexagonală nu mai este primitivă. Unei celule hexagonale îi revin trei atomi cu coordonatele (0, 0, 0), (2/3, 1/3, 1/3), (1/3, 2/3, 2/3). Transformarea indicilor Miller are forma

$$H = h - k;\ K = k - l;\ L = h + k + l.$$

BUAP / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De obicei, în sistemul hexagonal cei patru indici *H, K, I, L* sunt legați prin relația

$$H + K + I = 0.$$

57. 1) Prin deplasarea originii coordonatelor cu *b*/2 în 0, 1/2, 0 vom obține noua scriere a bazei: 0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2, ceea ce indică că rețeaua Bravais este de tipul I.

2) Prin deplasarea originii coordonatelor în oricare din punctele bazei, de exemplu în 1/4, 1/4, 3/4 şi considerând că totdeauna la coordonate se poate adăuga ±1, vom obține noua bază: 0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0. Rezultă că rețeaua Bravais este centrată pe fețe F.

3) Prin deplasarea originii coordonatelor cu *a*/2 vom obține următoarea scriere a bazei:

- atomii a: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2;
- atomii b: 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2,0.

Rețeaua Bravais este centrată în volum I.

58. Rețeaua Bravais trebuie să fie aceeaşi, unică pentru toți atomii care intră în structură. În sistemul cubic pot să existe trei tipuri de celule: cs, cvc, cfc. Rețeaua cfc poate descrie bine poziția atomilor de cupru, dar nu şi pe cea a atomilor de oxigen. Rețeaua cfc descrie bine poziția atomilor de oxigen dar nu şi pe cea a atomilor de cupru. În concluzie, structura Cu_2O prezintă o rețea primitivă P.

59. Structura ZnS se reproduce după baza indicată mai jos în figura I.59.1a, unde sunt date patru celule şi proiecțiile lor.

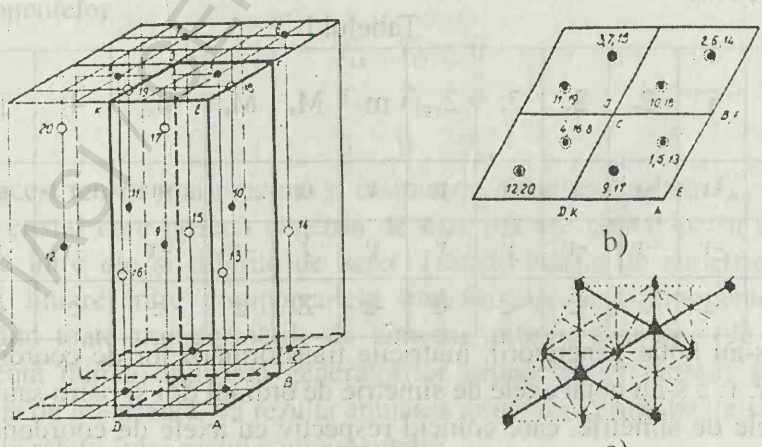


Fig. I.59.1

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Unei singure celule elementare ABCDEFGK îi revin doi atomi de Zn: punctele 1(5); 9 şi 2 atomi de S: 13; 17. Considerând distribuţia reciprocă a atomilor se vede că:

1) de-a lungul dreptei CG trece axa elicoidală 6_3; punctele 1, 3, 4 după rotaţia cu 60° şi deplasarea cu $c/2$, coincid cu punctele 10, 11, 9;

2) de-a lungul diagonalei mari a planului celulei (BDKF) trece planul de simetrie m; punctele 1, 5, 9, 17 corespund punctelor 3, 7, 11, 19 ş.a.m.d.;

3) de-a lungul diagonalei mici a planului (AECG) trece planul de alunecare c: punctul 1 trece în punctul 9; 13 în 17; ş.a.m.d.;

4) de-a lungul liniei de intersecţie m şi c trece axa 2_1. Ca rezultat al interacţiunii obţinem ansamblul elementelor de simetrie reprezentate în proiecţie pe fig. I.59.1c. Reţeaua Bravais este primitivă şi grupa spaţială a würtzitului se scrie $P6_3mc = C^4_{6v}$.

60. Transformările de simetrie ale spaţiului cristalin pot fi descrise analitic ca transformări corespunzătoare ale axelor de coordonate. Trecerea de la axele de coordonate vechi $x_1(x)$, $x_2(y)$, $x_3(z)$ la axele de coordonate noi $x'_1(x')$, $x'_2(y')$, $x'_3(z')$ se face cu ajutorul relaţiilor

$$\begin{aligned} x'_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 \\ x'_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 \\ x'_3 &= a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 \end{aligned} \qquad (1)$$

unde a_{ij} sunt cosinuşii unghiurilor dintre axele de coordonate vechi şi noi. Determinantul acestei transformări se notează cu D_{ij}. Mai jos se dau matricile transformării axelor de coordonate sau a indicilor tensorilor aplicate în metoda Fumi.

Tabelul I

g axele noi	$\bar{1}$	2_z	2_x	2_y	2_{xy}	m_z	M_x	M_y	m_{xy}	4_z	$\bar{4}_z$	3_{xyz}
x'	$-x$	$-x$	x	$-x$	y	x	$-x$	x	$-y$	y	$-y$	y
y'	$-y$	$-y$	$-y$	y	x	y	Y	$-y$	$-x$	$-x$	x	z
z'	$-z$	z	$-z$	$-z$	$-z$	$-z$	Z	z	z	z	$-z$	x

Prin g s-au notat generatorii, matricile transformării lor de coordonate. Prin indicii x, y, z s-au notat axele de simetrie de ordinul doi şi patru sau normalele la planele de simetrie, care coincid respectiv cu axele de coordonate x, y, z. Indicii xy arată că axa este orientată după bisectoarea unghiului dintre axele x_1 şi x_2, iar indicele xyz arată că această axă este îndreptată de-a lungul dreptei care formează cu axele x_1, x_2 şi x_3 unghiuri egale. Pentru axa de rotaţie de

ordinul trei, pentru care unghiul de rotație elementară este egal cu 120° matricea cosinușilor are elemente întregi, dacă axa de rotație face unghiuri egale cu axele x_1, x_2, x_3.

Folosind tabelul de mai sus și având în vedere că axa de rotație este de ordinul doi și este orientată după x_3, pentru transformarea de simetrie rezultă următoarele relații

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \tag{2}$$

adică x_1 trece în $-x_1'$ sau $x_1 \to -x_1', x_2 \to -x_2'$ și $x_3 \to -x_3'$.

Componentele tensoriale se transformă în conformitate cu ecuațiile

$$T_{ij}' = a_{li} a_{mj} T_{lm}; i, j, l, m = 1, 2, 3.$$

Luând fiecare componentă tensională în parte putem să vedem care dintre componentele tensorului T_{ij} sunt nule. Să considerăm componenta

$$T_{31}' = a_{13}a_{11}T_{11} + a_{13}a_{21}T_{12} + a_{13}a_{31}T_{31} + ... + a_{33}a_{11}T_{31} \tag{3}$$

Din matricea transformării, se vede că numai elementele diagonale sunt diferite de zero, adică a_{11}, a_{22}, a_{33}. De mai sus rezultă

$$T_{31}' = a_{33}a_{11}T_{31} = -T_{31} = T_{31} \tag{4}$$

Deoarece transformarea de mai sus este o operație de simetrie, trebuie ca și $T_{31} = -T_{31}$. Acest lucru este posibil numai dacă $T_{31} = 0$. Procedând la fel și cu celelalte componente ale tensorului se găsește că un tensor de rangul doi supus operației de simetrie în jurul axei x_3 va prezenta următorul tablou al componentelor

$$\begin{matrix} T_{11} & T_{12} & 0 \\ T_{21} & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{33} \end{matrix}$$

Dacă acest tensor mai prezintă și o simetrie intrinsecă, adică $T_{ij} = T_{ji}$, rezultă că un cristal care posedă simetria de mai sus are numai patru componente diferite între ele și diferite de zero. Transformările de simetrie conduc la ecuații liniare între componentele transformate și componentele inițiale. Epuizând toate transformările de simetrie proprii grupului (de obicei este suficientă numai aplicarea generatorilor grupurilor cristaline) și impunând condiția de invarianță, va rezulta anularea anumitor componente și se vor găsi anumite relații între restul componentelor.

61. Din tabelul I (problema 60) se vede că

$$x_1 \to x_1', x_2 \to -x_2' \text{ și } x_3 \to -x_3' \tag{1}$$

Dacă P_1, P_2, P_3 sunt componentele momentului electric indus de către un câmp electric exterior care are componentele după axele de coordonate E_1, E_2, E_3, atunci avem

$$P_i = \alpha_{ij} E_j \quad . \tag{2}$$

Cu condiția $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ impusă de simetria intrinsecă a proprietăților fizice, numărul constantelor independente se reduce la șase. În urma transformării de mai sus se transformă și componentele lui P și E ca și axele de coordonate, adică

$$P_1 \to P_1', P_2 \to -P_2' \text{ și } P_3 \to -P_3'$$

Înlocuim componentele transformate ale lui P_i și E_j în sistemul de ecuații (1) și punem condiția ca ele să fie invariante, adică

$$\begin{aligned}
&\alpha_{11}E_1 + \alpha_{12}E_2 + \alpha_{13}E_3 = \alpha_{11}E_1 - \alpha_{12}E_2 - \alpha_{13}E_3 \\
&\alpha_{21}E_1 + \alpha_{22}E_2 + \alpha_{23}E_3 = -\alpha_{21}E_1 + \alpha_{22}E_2 + \alpha_{23}E_3 \\
&\alpha_{31}E_1 + \alpha_{32}E_2 + \alpha_{33}E_3 = -\alpha_{31}E_1 + \alpha_{32}E_2 + \alpha_{33}E_3
\end{aligned} \tag{4}$$

De mai sus rezultă

$$2\alpha_{12}E_2 + 2\alpha_{13}E_3 = 0;\ \ 2\alpha_{21}E_1 = 0;\ 2\alpha_{31}E_1 = 0\,.$$

Deoarece componentele E_1, E_2, E_3 sunt diferite de zero și $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$, rezultă că sunt nule. La aplicarea celeilalte operații în jurul lui x_2 se obține că și $\alpha_{23} = 0$. În consecință, diferite de zero rămân numai componentele diagonale. Pentru acest tensor rezultă tabloul de elemente format numai din elementele diagonale adică α_{11}, α_{22} și α_{33}. Cunoașterea numărului de componente independente diferite de zero ale unei proprietăți fizice are importanță pentru cristalele de simetrie înaltă. Știind acest număr, avem posibilitatea de a rezolva problema organizării experimentului, adică a cunoașterii numărului necesar de măsurători pentru determinarea completă a tuturor componentelor tensoriale diferite între ele și diferite de zero. În afară de aceasta se poate cunoaște dinainte care este numărul necesar de eșantioane utilizate în scopul de mai sus și care este numărul necesar de experimente.

62. Pentru axa de ordinul șase, matricea transformării are forma

$$\left\| a_{ij} \right\| = \begin{Vmatrix} 1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix} \tag{1}$$

După operația de simetrie componentele vectorului transformat $\vec{v}'$ sunt descrise de relațiile

$$v_i' = a_{ij} v_j \,;\, v_i = a_{ij} v_j' \,;\, i, j = 1,2,3\,. \tag{2}$$

Având în vedere relațiile (1) și (2) componentele vectorului $\vec{v}'$ se transformă după cum urmează

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$v_1' = \frac{1}{2}v_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}v_2 = v_1$$

$$v_2' = -\frac{\sqrt{3}}{2}v_1 + \frac{1}{2}v_2 = v_2 \qquad (3)$$

$$v_3' = v_3$$

Ultimele relații dau

$$v_1 = \sqrt{3}v_2; v_2 = -\sqrt{3}v_1; v_3 = v_3 \qquad (4)$$

Aceste ecuații sunt compatibile dacă $v_1 = v_2 = 0$. Rezultă că singura componentă diferită de zero a vectorului $\vec{v}$ este v_3.

63. În absența elementelor de simetrie, matricea C_{iklm} nu are elemente nule. Legea transformării acestui tensor are forma

$$C'_{iklm} = a_{ip}a_{kq}a_{lr}a_{ms}C_{pqrs} \quad i, k, \ldots = 1, 2, 3$$

unde factorii de tipul a_{ip} sunt cosinușii directori. Datorită simetriei tensorilor, tensiunile și deformațiile elastice, σ_{ik} și ε_{lm} sunt legați între ei conform legii lui Hooke și este comod de trecut la forma matricială înlocuind fiecare pereche de indici *iklm* printr-un singur indice conform schemei

$$\begin{Bmatrix} ik \\ lm \end{Bmatrix} \quad 11, \quad 22, \quad 33; \quad 23,32; \quad 31,13; \quad 12,21$$
$$\begin{Bmatrix} i \\ l \end{Bmatrix} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \qquad (2)$$

La rotația cu 90° în jurul axei $x_3' = x_3$, matricea transformării axelor de coordonate va avea forma

$$\begin{Vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Vmatrix}. \qquad (3)$$

Vom lua pe rând toate componentele tensoriale c_{ij}, având în vedere matricea (3), adică

$$c'_{11} = a_{12}a_{12}a_{12}a_{12}; C_{2222} = c_{22} = c_{11}$$
$$c'_{12} = a_{12}a_{12}a_{21}a_{21}; C_{2211} = 1 \cdot 1 \cdot (-1) \cdot (-1) \cdot c_{21} = c_{21} = c_{12}$$
$$c'_{13} = c_{23} \cdot c_{13}; c'_{22} = c_{11}; c'_{23} = c_{13}; c'_{26} = -c_{16}; c'_{33} = c_{33} \qquad (4)$$
$$c'_{36} = -c_{36} = c_{36} = 0; c'_{44} = c_{55} = c_{44}; c'_{45} = -c_{45} = c_{45} = 0$$
$$c'_{66} = c_{66}$$

Din (4) rezultă că matricea transformării componentelor lui c_{ik} este de forma

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 2c_{16} \\ & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & -2c_{16} \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & 4c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & 4c_{44} & 0 \\ & & & & & 4c_{66} \end{matrix} \qquad (5)$$

Coeficienții 2 și 4 apar datorită scrierii matriciale și simetriei tensorilor $c_{ik} = c_{ki}$. De exemplu

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= c_{11}\varepsilon_1 + c_{12}\varepsilon_2 + c_{13}\varepsilon_3 + 2c_{14}\varepsilon_4 + 2c_{15}\varepsilon_5 + 2c_{16}\varepsilon_6 \\ &\vdots \\ 2\sigma_6 &= 2c_{61}\varepsilon_1 + 2c_{62}\varepsilon_2 + 2c_{63}\varepsilon_3 + 4c_{64}\varepsilon_4 + 4c_{65}\varepsilon_5 + 4c_{66}\varepsilon_6 \end{aligned} \qquad (6)$$

Acești coeficienți apar numai pentru indicii 4, 5 și 6.

64. Formula de simetrie a acestei clase cristalografice este $A_4 4 A_2$. Simetria unei proprietăți fizice date, aici C_{ijkl}, include toate elementele de simetrie ale grupului punctiform, adică ale clasei cristalografice respective (principiul lui Neumann) și poate poseda în plus și simetria intrinsecă a proprietății fizice respective, manifestată formal ca simetrie a tensorului care o reprezintă. Cele de mai sus sunt adevărate atât pentru proprietățile de echilibru care se referă la starea de echilibru și la procesele termodinamice reversibile (tensiunea și deformația elastică, polarizația electrică, efectul piezoelectric, susceptibilitatea magnetică), cât și la proprietățile care caracterizează fenomenele de transport (starea staționară) și care sunt legate de procesele termodinamice ireversibile (conductibilitatea termică și electrică, difuzia, efectul termoelectric, frecarea internă).

Conform principiului lui Neumann rezultă: la măsurătorile într-o direcție dată față de sistemul de referință, proprietatea fizică își păstrează semnul și mărimea ei, dacă orientarea cristalului se schimbă prin rotație, reflexie sau inversie corespunzătoare oricărui element de simetrie al lui. Într-o altă formulare principiul lui Neumann arată că elementele de simetrie al oricărei proprietăți fizice ale cristalului include toate elementele de simetrie ale grupului punctiform al clasei cristalografice respective a cristalului, sau altfel spus grupul punctiform al cristalului este un subgrup al grupului de simetrie al oricărei proprietăți fizice al aceluiași cristal. De exemplu, se măsoară constanta dielectrică a unui cristal care are o axa de simetrie de ordinul 2. După rotația cristalinului cu 180° în jurul acestei axe, repetăm măsurătoarea în aceeași direcție în care am efectuat prima măsurătoare - cele două măsurători dau același rezultat. Principiul lui Neumann se aplică tuturor

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

proprietăților fizice și tuturor fenomenelor și combinațiilor elementelor de simetrie.

Prin metoda Fumi de găsire a componentelor tensoriale diferite de zero, se elimină o serie de calcule. În această metodă se utilizează corespondența între componentele tensorului în sistemul cartezian ortogonal și produsele de coordonate transformate. Metoda poate fi aplicată comod pentru a obține direct componentele tensoriale, independente, numai pentru simetriile triclinică, monoclinică, ortorombică, tetragonală și cubică în care coordonatele convenționale nu se transformă prin combinații liniare ale lor la aplicarea operațiilor de simetrie. Această metodă permite să determinăm componentele independente pentru toate grupurile trigonale și hexagonale, pornind de la componentele corespunzătoare pentru simetria C_3.

Prin acest procedeu sunt deduse condițiile necesare care trebuie să le satisfacă tensorul invariant în raport cu simetriile de oglindire, rotație în jurul axelor de ordinul 2, 4 și axa de ordinul 3 din sistemul cubic. Această metodă se bazează pe următoarele:

1) componentele tensorilor se transformă ca și produsele componentelor vectorilor;

2) ne interesează forma tensorului material în sistemul cristalografic de coordonate, care se construiește cu ajutorul elementelor de simetrie ale cristalului, deoarece axele de simetrie și ale planelor de simetrie coincid cu axele de coordonate, cu bisectoarelor unghiurilor dintre ele.

Tensorul C_{ijkl} este supus la simetria de interschimbare a indicilor astfel că $ijkl = jikl = ijlk = jilk = klij = lkji = klji$; $i, j, k, l = 1, 2, 3$.

Numărul componentelor tensorului de rangul 4 C_{ijkl} în spațiul tridimensional se reduce de la 81 (3^4) la 21 (sistemul triclinic) datorită simetriei tensorilor și deformațiilor elastice, legate de C_{ijkl} prin legea lui Hooke

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \qquad (1)$$

Dacă matricea transformării reprezintă o matrice a unei operații de simetrie δ_{ik} aplicată cristalului, atunci tensorul transformat trebuie să coincidă cu cel netransformat, adică

$$T'_{k_1k_2\ldots k_n} = T_{k_1k_2\ldots k_n} = S_{k_1l_1} \cdot S_{k_2l_2} \ldots S_{k_nl_n} \cdot T_{l_1} \cdot T_{l_2} \ldots T_{l_n} \qquad (2)$$

Metoda lui Fumi de găsire a componentelor independente ale tensorilor se bazează pe faptul că relația de transformare a tensorului de mai sus este analogă transformării axelor de coordonate

$$(x') = (S)(x) \qquad (3)$$

unde (x') și (x) sunt matrici coloană de forma (3×1), iar (S) o matrice pătratică (3×3). Cunoscând rangul tensorilor se face produsul între coordonatele transformate x'. Produsul conține un număr de factori egal cu rangul tensorului

$x'_{k_1}x'_{k_2}...x'_{k_n}$, adică $x_{l_1}x_{l_2}...x_{l_n} \to x'_{k_1}x'_{k_2}...x'_{k_n} = x_{k_1}x_{k_2}...x_{k_n}$ (4)

Metoda Fumi se aplică numai operațiilor de simetrie care se caracterizează prin matrici ce conțin cosinuși de valori întregi.

Transformarea se poate observa ușor dacă în locul produșilor dintre axele de coordonate vom scrie produsele între indicii tensorilor, adică

$$x'_1 \cdot x'_1 \to 11 \text{ sau } x'_1 \cdot x'_3 \to 13 \quad (5)$$

În cazul considerat, dacă rotația are loc în jurul axei $3(x_3)$, atunci din tabelul I (vezi problema 60) generatorul 2_z, rezultă $x_1 \to -x_1$, $x_2 \to -x_2$, $x_3 \to -x_3$. Datorită acestui fapt, componenta C'_{1113} se va transforma ca

$$x_1x_1x_1x_3 \to -(-1)^3 x_1x_1x_1x_3 \text{ sau } C''_{1113} = -C'_{1113} = C'_{1113} \quad (6)$$

Ultima egalitate este posibilă numai dacă $C'_{1113} = 0$, adică componentele tensorilor rămân invariante în operațiile de simetrie. Similar se poate arăta că toate produsele în x_1 care conțin puteri pare sunt nule.

Dacă se efectuează și operațiile de rotație în jurul axelor x_1 și x_2 se găsește că numai componentele C'_{1111}, C'_{2222}, C'_{3333}, C'_{2323}, C'_{1313}, C'_{1212}, C'_{1122}, C'_{1133}, C'_{2233} vor rămâne diferite de zero. Dacă se consideră operația de simetrie 4_z rezultă $x_1 \to x'_2; x_2 \to x'_1; x_3 \to x'_3$. Având în vedere acestea, găsim: $C'_{1111} = C'_{2222}$; $C'_{2323} = C'_{1313}$; $C'_{1133} = C'_{2323}$. Aceasta reprezintă trei relații între nouă componente diferite de zero. În final se găsește că numai șase componente sunt diferite de zero. Celelalte operații de simetrie ale grupului punctiform 422 nu aduc nimic nou.

Se cunosc metode, ca metoda grupurilor, care permit pe o cale mai simplă să se găsească numărul componentelor tensoriale independente diferite de zero când se aplică simetria unui grup punctiform. Dacă se trece de la notația tensorială (în spațiul tridimensional) a tensorilor la notația matricială (în spațiul cu șase dimensiuni), numărul componentelor tensorului C'_{ijkl} se reduce de la 36 la 21. Cu această nouă notație forma tensorului C'_{mn} având în vedere clasa de simetrie 422, va fi dată de matricea

$$\begin{matrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{matrix} \quad (7)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL II
MICROSCOPIA OPTICĂ ŞI ELECTRONICĂ. DIFRACŢIA RADIAŢIILOR X, A ELECTRONILOR ŞI A NEUTRONILOR

1. Întrucât $n = n_m/s$ şi $M^2 = S/s$ rezultă imediat expresia cerută (s - suprafaţa eşantionului observată prin microscop).
2. Puterea de separaţie sau de rezoluţie se defineşte ca inversul distanţei minime d dintre două dislocaţii vecine, care mai pot fi văzute separat prin microscop. Distanţa de separaţie d a unui microscop optic este egală aproximativ cu $\lambda/2$. Pentru domeniul vizibil $\lambda = 6000$ Å. Rezultă astfel pentru $d = 3\cdot10^{-5}$ cm. Pe 1 cm se pot înşira n_1 dislocaţii, care se mai văd separat prin microscop. Acest număr este egal cu

$$n_1 = \frac{1\text{cm}}{3\cdot10^{-5}\text{cm}} = 3{,}33\cdot10^4.$$

Numărul total de dislocaţii care se observă separat pe 1 cm^2 este egal cu

$$n = n_1 \cdot n_1 = 1{,}11\cdot10^9 \approx 10^9$$

În concluzie, cu ajutorul microscopului optic pot fi măsurate densităţi de dislocaţii de până la 10^9 cm^{-2}. Altfel spus, puterea de separaţie a microscopului optic raportată la 1 cm^2 este egală cu 10^{-9} cm^{-2}. Pentru densităţi mai mari de dislocaţii $n > 10^9$, se foloseşte microscopul electronic (vezi anexa A-5). Prin topografia de transmisie şi reflexie de radiaţii X se pot observa $n = 10^6$ dislocaţii pe 1 cm^2.

3. Scara etalon americană ASTM conţine grăunţii cu numerele (punctajul) 1-16 la mărirea de 100 X. Numărul grăuntelui (punctajul) N în scara standard ASTM se defineşte din expresia

$$n = 2^{N-1}, \qquad (1)$$

unde n este numărul grăunţilor pe 1 ţol pătrat (1 sq.in = 6,4516 cm^2; 1 ţol (in) = 25,4 mm), observaţi la grosismentul microscopului de 100 X. Anumite materiale cu o structură fină trebuie cercetate la măriri mai mari de 100 X. În astfel de cazuri, numărul grăuntelui după scara ASTM se determină din expresia

$$N = N' + \frac{2\lg(m/100)}{\lg 2} \qquad (2)$$

unde N' este numărul grăuntelui observat la mărirea m. Spre deosebire de scara americană, în scara rusă GOST se consideră numărul grăuntelui pe 1 cm^2 al suprafeţei şlifului, observată prin microscop la aceeaşi mărire de 100X. Între numărul n_S al grăunţilor pe unitatea de suprafaţă a şlifului şi numărul n_V al grăunţilor pe unitatea de volum există relaţia

$$n_l = \alpha n_S^{3/2} = \beta n_L^3;\ \alpha = 0{,}667;\ \beta = 0{,}422 \qquad (3)$$

unde n_L este numărul grăunților care intersectează unitatea de lungime a unei linii drepte dusă arbitrar pe șliful studiat.

Scara etalon românească (STAS-5490-71) pentru dimensiunile grăunților conține 18 punctaje (numere). Punctajul (numărul) grăuntelui N este legat de numărul n de grăunți ce revin pe 1 cm^2 al suprafeței probei prin relația (vezi tabelul 1)

$$n = 2^{N-1} \qquad (4)$$

Scara rusă GOST coincide cu tabelul 1.

Din cele de mai sus, având în vedere tabelul 1, rezultă că

$$n = 2^{N-1} = 64 \qquad (5)$$

adică pe 1 țol^2 la mărirea liniară de 100X se văd 64 de grăunți sau 1024 de grăunți pe 1 mm^2 (vezi tabelul 1), adică suprafața unui grăunte în medie este egală cu aproximativ 10^{-3} mm^2.

TABELUL 1

Suprafața grăuntelui în mm^2				Numărul grăunților pe mm^2			Nr. mediu de grăunți în mm^2	Diametrul mediu al grăuntelui după calcul mm	Diametrul convențional mediu al grăuntelui
N	Minim	Mediu	Maxim	Minim	Mediu	Maxim			
-1	0.640	1.021	1.280	0.75	1	1.5	1	1.00	0.875
-2	0.320	0.512	0.640	1.5	2	3	2.7	0.694	0.650
-3	0.160	0.256	0.320	3	4	6	8	0.500	0.444
0	0.080	0.128	0.160	6	8	12	21	0.352	0.313
1	0.040	0.064	0.080	12	16	24	64	0.250	0.222
2	0.020	0.032	0.040	24	32	48	189	0.177	0.167
3	0.010	0.016	0.020	48	64	96	512	0.125	0.111
4	0.005	0.008	0.010	96	128	192	1446	0.088	0.0788
5	0.0025	0.004	0.005	192	256	384	4096	0.060	0.0553
6	0.00125	0.002	0.0025	384	512	768	11417	0.041	0.0391
7	0.000625	0.001	0.00125	768	1024	1536	32768	0.031	0.0267
8	0.000312	0.0005	0.000625	1536	2048	3072	92160	0.022	0.0196
9	0.000156	0.00025	0.000312	3072	4096	6144	262144	0.015	0.0138
10	0.000078	0.000125	0.000156	6144	8192	12288	737280	0.012	0.0099
11	0.000039	0.000062	0.000078	12288	16384	24576	2097462	0.0079	0.0069
12	0.000019	0.000031	0.000039	24576	32768	59152	5930808	0.0056	0.0049
13	0.000010	0.000016	0.000020	59152	65536	98304	16777216	0.0039	0.0032
14	0.000005	0.000008	0.000010	98304	131072	196608	47448061	0.0027	0.0024

Observație. Microșliful se observă sub microscop la mărirea 100X. Dacă dimensiunile grăunților sunt în afara scării 1-10 se folosesc alte mărimi. Numerele grăunților -3, -2, -1, 0 la mărirea 25 X corespund respectiv cu numerele 1, 2, 3 și 4, iar numerele 11, 12, 13 și 14 la mărirea 400X corespund respectiv cu numerele 7, 8, 9, 10. Structura cristalină cu numerele grăunților până la 4 se consideră structură de macrograunți, cea cu numerele mai mari

BUCHAREST TECHNICAL UNIVERSITY LIBRARY

de 6 se consideră structură de micrograunți, iar cea cu numerele 4 sau 5 este o structură medie.

4. O mărime care poate fi determinată experimental folosind microscopia metalografică optică este suprafața granițelor grăunților pe unitatea de volum S_V. Folosind un model statistic se poate calcula această mărime. Se duce o dreaptă arbitrară pe o porțiune a șlifului microstructurii fotografiate. Această dreaptă intersectează o serie de granițe ale grăunților. Pe fiecare centimetru al acestei drepte revin P_L puncte de intersecție. Calculele arată că mărimea S_V (cm^2/cm^3) este dată de

$$S_V = 2P_L \tag{1}$$

Pentru o formă dată a grăunților se poate determina numărul grăunților după valoarea suprafeței granițelor grăunților. Din considerații geometrice se poate scrie

$$N_V = (S_V/F)^3 \tag{2}$$

unde N_V – numărul grăunților pe unitatea de volum, S_V – suprafața granițelor grăunților (cm^2) pe unitatea de volum (cm^3). Coeficientul de formă F este egal cu 3 pentru grăunții de formă cubică și aproximativ 2,7 în cazul grăunților necubici cu axe egale caracteristice pentru microstructurile izotrope. În ecuația (2) se poate lua F egal cu 2,7.

Având în vedere problema precedentă se vede că pe 1 mm revin 32 de grăunți și deci pe 1 mm^3 se vor găsi 32^3 grăunți. Suprafața fiecărui grăunte este egală cu $6(1/32)^2$ mm^2 (6 reprezintă numărul fețelor cubului). Deoarece fiecare grăunte este format din două suprafețe ale unor grăunți vecini, atunci suprafața totală a granițelor grăunților va fi egală cu

$$S_V = \frac{6}{3}\left(\frac{1}{32}\right)^2 mm^2 \cdot 32^2\, mm^2 \approx 100 \frac{mm^2}{mm^3} \tag{3}$$

5. Dacă se presupune că direcțiile dislocațiilor sunt orientate haotic atunci pentru sistemul cubic este valabilă relația

$$1 = N = 2n \frac{cm}{cm^3} \tag{1}$$

unde n este numărul dislocațiilor ale căror capete (gropițe) se văd pe 1 cm^2 al suprafeței atacate chimic. Cu alte cuvinte lungimea dislocațiilor N care intersectează suprafața de 1 cm^2 va fi egală cu 2 cm/cm^3. Pentru cupru modulul de forfecare $G = 4 \cdot 10^{11}$ dyn/cm^2. Întrucât 1 cm^2 al suprafeței este intersectat de $0{,}2 \cdot 10^{11}$ dislocații rezultă că lungimea liniei de dislocații în corpul solid va fi egală cu $0{,}4 \cdot 10^{11}$ cm/cm^3. Pentru cupru vectorul Burgers b = 2,5 Å. Obișnuit se consideră numai vectorii Burgers cei mai mici. Din expresia energiei de deformare se găsește

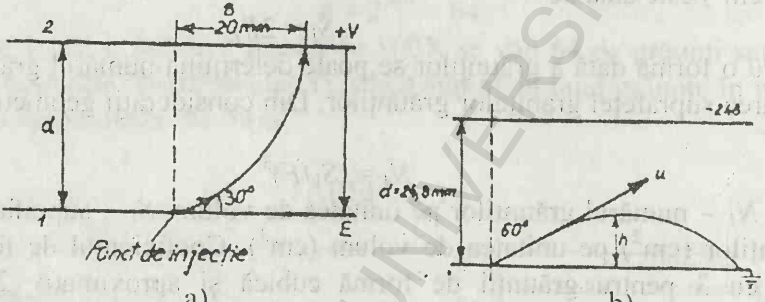
$$E = G \cdot l \cdot b^2 \approx 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3} \qquad (2)$$

6. 1) Viteza inițială se găsește din expresia

$$\frac{1}{2} \cdot mu^2 = 100\,\text{eV} \qquad (1)$$

Din (1) găsim $u = 5{,}93 \cdot 10^6$ m/s. Componentele vitezei inițiale u_x și u_y (fig. II.6.1a) sunt egale cu

$$u_x = u \cdot \cos\varphi = 5{,}14 \cdot 10^6 \text{ m/s} \;,\; \varphi = 30°$$
$$u_y = u \cdot \sin\varphi = 2{,}97 \cdot 10^6 \text{ m/s} \qquad (2)$$



a) b)

Fig. II.6.1

a) Componenta orizontală nu se modifică sub acțiunea timpului și timpul de mișcare va fi egal cu

$$t = \frac{s}{u_x} \approx 3{,}89 \cdot 10^{-9}\,\text{s} \qquad (3)$$

b) Forța F care comunică electronului o accelerație a este dată de

$$F = -eE \qquad (4)$$

Accelerația orientată în sus o considerăm pozitivă. Din legea lui Newton și din (4) găsim

$$a = \frac{eE}{m} = 1{,}76 \cdot 10^{15}\,\text{m/s} \qquad (5)$$

Distanța dintre plăci este egală cu înălțimea la care se ridică electronul și se determină din

$$y = u_y \cdot t + \frac{1}{2} a t^2 = 24{,}8 \cdot 10^{-3}\,\text{m} \qquad (6)$$

Deci $d = y = 24{,}8 \cdot 10^{-3}$ m.

c) Componenta verticală a vitezei este egală cu

$$v_y = u_y + at = 9{,}82 \cdot 10^6\,\text{m/s} \qquad (7)$$

Viteza rezultantă finală este egală cu

$$v^2 = u_x^2 + v_y^2 \;;\; v = 11{,}08 \cdot 10^6\,\text{m/s} \qquad (8)$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

d) Energia transmisă plăcii superioare prin ciocnire un electron este egală cu

$$E = \frac{mv^2}{2} = 5{,}61 \cdot 10^{-17}\ \text{J} \tag{9}$$

Într-adevăr potențialul plăcii superioare U este egal cu

$$U = Ed = 248\ \text{V}. \tag{10}$$

Potențialul total în care se mișcă electronul este $U = 100 + 284 = 348$ V și deci energia totală a electronului este egală cu 348 eV.

2) a) La înălțimea maximă atinsă de electron componenta verticală a vitezei este nulă și deci energia cinetică se transformă în energie potențială. Presupunem că la înălțimea h potențialul este U_h (fig. II.6.b) și deci

$$\frac{1}{2} mv^2 \cdot \cos^2(90° + \varphi) = eU_h \tag{11}$$

Deoarece câmpul electric este omogen se poate scrie

$$U/d = U_h/h$$

$$\frac{1}{2} mu^2 \cos^2 60° = \frac{ehU}{d} \tag{12}$$

După înlocuire se găsește $h = 2{,}5$ mm.

b) În momentul t coordonatele x și y se scriu sub forma

$$x = ut \sin 60°$$

$$y = ut \cos 60° - \frac{1}{2} \frac{eE}{m} t^2 \tag{13}$$

La $y = 0$, $t = 0$ sau $t = 2mu \cdot \cos 60°/(eE)$. Dacă se înlocuiește t în expresia lui x se obține

$$x = u \sin 60° \frac{2mu \cos 60°}{eE} = \frac{mu^2 \sin 120°}{eE} = 17{,}3\ \text{mm} \tag{14}$$

c) Timpul de mișcare al electronului este dat de relația

$$t = \frac{2mu \cos 60°}{eE} = 3{,}37 \cdot 10^{-9}\ \text{s}. \tag{15}$$

Observație. Întrucât

$$y = ut \cos\theta - \frac{1}{2} \frac{eE}{m} t^2;\ x = ut \sin\theta$$

$$t = \frac{x}{u \sin\theta} \tag{16}$$

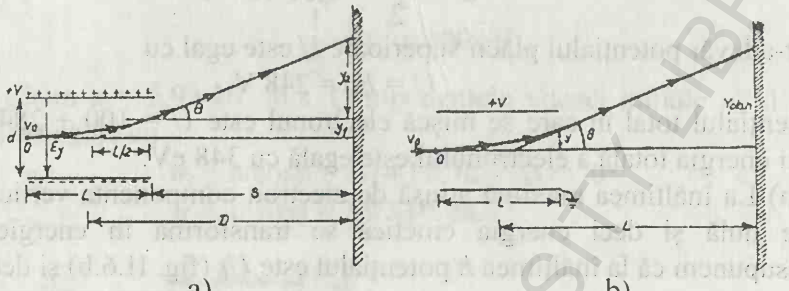
y se poate scrie sub forma

$$y = x \operatorname{ctg}\theta - \frac{1}{2} \frac{eE}{mu^2 \sin^2\theta} x^2 = k_1 x + k_2 x \tag{17}$$

unde k_1 și k_2 sunt constante. De mai sus rezultă că traiectoria este o parabolă.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7. Electronul se mișcă în sistemul de deviație al tubului cinescop din punctul O cu viteza v_0 (fig. II.7.1a) și este atras de placa pozitivă. Componenta



a) b)

Fig. II.7.1

orizontală a vitezei nu se modifică. Distanța totală parcursă de electron pe direcția Oy în timp ce se deplasează între plăcuțele condensatorului este dată de relația

$$y = \frac{1}{2}at^2; a = \frac{e}{m}E_y; t = \frac{x}{v_0} \tag{1}$$

Rezultă

$$y = \frac{1}{2}\frac{e}{m}E_y\frac{x^2}{v_0^2} \tag{2}$$

Deviația y_1 dintre plăcuțe în punctul $x = L$ se determină din (2) punând $x = L$, adică

$$y_1 = \frac{1}{2}\frac{e}{m}E_y\frac{L^2}{v_0^2} \tag{2}$$

Din figura II.7.1a se vede că

$$y_2 = S\operatorname{tg}\theta \tag{4}$$

iar pentru $x = L$

$$tg\theta = \frac{dy}{dz} \tag{5}$$

Diferențiind ecuația (2) în raport cu x obținem

$$\frac{dy}{dx} = \frac{e}{m}E_y\frac{x}{v_0^2} = \operatorname{tg}\theta \tag{6}$$

Așadar y_2 va fi egal cu

$$y_2 = S\frac{e}{m}E_y\frac{L}{v_0^2} \tag{7}$$

Deviația totală y_t

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$y_t = y_1 + y_2 = \frac{e}{m}\frac{E_y}{v_0^2}L\left(\frac{L}{2}+S\right) \tag{8}$$

Din figura II.7.1a se vede că distanța de la centrul condensatorului până la ecran este egală cu

$$\frac{L}{2}+S=D;\ E_y=\frac{U}{d} \tag{9}$$

unde U este diferența de potențial dintre plăci și d distanța dintre ele.
Energia cinetică inițială a electronului este egală cu

$$\frac{1}{2}mv_0^2 = eU_a \tag{10}$$

unde U_a este potențialul anodului final. Expresia (8) poate fi scrisă și sub forma

$$y_t = \frac{ULD}{2dU_a} \tag{11}$$

Sensibilitatea la deviația electrostatică se definește ca deviația fasciculului electronic la diferența de potențial de 1 V, adică

$$S_{dev} = \frac{y_t}{U} \tag{12}$$

Prin urmare

$$S_{dev} = \frac{1}{2}\frac{LD}{U_a d} \tag{13}$$

Relația (13) s-a dedus în ipoteza că electronul se mișcă în spațiul dintre plăcuțe în direcția orizontală, iar câmpul electric este omogen. Se vede că sensibilitatea crește cu creșterea D și L și micșorarea lui U_a și d. Dar pentru creșterea strălucirii trebuie să crească U_a. Având în vedere că $U_a = 2\cdot10^3$ V, $L = 20\cdot10^{-3}$ m, $D = 0{,}25$ m și $d = 5\cdot10^{-3}$ mm rezultă $S_{dev} = 0{,}25$ mm/V.
Sensibilitatea la deviație este nulă dacă timpul parcurs al electronului între plăci este egal cu perioada tensiunii variabile aplicate pe plăcuțe. Timpul de parcurs $t = L/v_0$.
Din (10) avem

$$v_0 = \sqrt{\frac{2eU_a}{m}} \tag{14}$$

Sensibilitatea nulă la deviație se obține atunci când frecvența tensiunii variabile este

$$\nu = \frac{v_0}{L} = 1{,}33\cdot10^9\,\text{Hz} = 1{,}33\,\text{GHz}$$

Altă soluție. Electronii intră în câmpul electrostatic omogen aplicat plăcilor plane paralele (fig. II.7.1b). Componenta orizontală a vitezei nu se modifică. Sub acțiunea câmpului, electronul este accelerat în direcție verticală. Accelerația este $a = eU/md$, iar timpul necesar pentru deplasare între plăci este $t = L/v_0$.

Deviația y după timpul t este dată de

$$y = \frac{1}{2}\frac{eU}{md}t^2 = \frac{1}{2}\frac{eU}{md}\frac{l^2}{v_0^2} \tag{15}$$

După ce electronul iese din câmp se mișcă în linie dreaptă și este deviat sub unghiul θ. Fie x distanța de la punctul în care electronul intră în câmpul electric. Rezultă că

$$y = \frac{1}{2}\frac{eU}{md}t^2 = \frac{1}{2}\frac{eU}{md}\frac{L^2}{v_0^2} \tag{16}$$

Prin diferențierea expresiei (16) în raport cu x obținem

$$\frac{dy}{dx} = \frac{eU}{md}\frac{x}{v_0^2}\operatorname{tg}\theta;\ (\operatorname{tg}\theta)_{x=L} = \frac{eU}{md}\frac{L}{v_0^2} \tag{17}$$

Din (15) avem

$$\frac{eU}{md} = \frac{2yv_0^2}{L^2} \tag{18}$$

Introducând (18) în (17) se obține

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2y}{L} = \frac{y}{L/2} \tag{19}$$

Din ultima relație se vede că electronul se deplasează din centrul sistemului de deviație.

Pentru deviația totală găsim

$$y_t = L\cdot\operatorname{tg}\theta = L\cdot\frac{eU}{md}\frac{L}{v_0^2} \tag{20}$$

Sensibilitatea la deviație se determină ca

$$\frac{y_t}{U} = \frac{e}{md}\frac{L^2}{v_0^2} \tag{21}$$

Dacă tensiunea de accelerare aplicată anodului este U_a atunci din (10) obținem

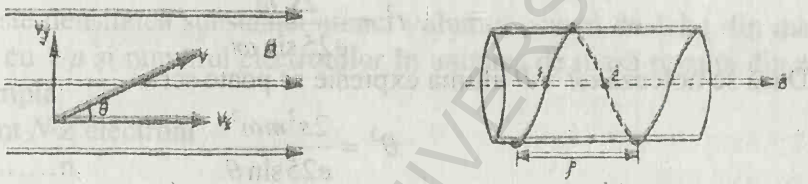
$$v_0^2 = \frac{elU_a}{m} \tag{22}$$

Astfel sensibilitatea la deviație este egală cu

$$S_{dev} = \frac{lL}{2U_a d} \tag{23}$$

8. Fie v = viteza rezultantă a electronului care face unghiul θ cu linia de forță magnetică (fig. II.8.1a). Rezultă că inducția B și v nu sunt perpendiculare între ele. Componenta vitezei v_y, perpendiculară pe câmpul B la mișcarea circulară variază iar componenta v_x orientată de-a lungul lui B rămâne neschimbată. Forța F care determină mișcarea electronului este egală cu

$$F = Bev\sin\theta = \frac{mv^3 \sin^3\theta}{r} \tag{1}$$



a) b)

Fig. II.8.1

Mișcarea rezultantă constă din mișcarea circulară perpendiculară pe câmpul B și mișcarea de translație în direcția liniilor de forță magnetică. Pe fig. II.8.1b se observă că mișcarea rezultantă se face după o traiectorie elicoidală. Fie pasul liniei elicoidale

$$p = Tv\cos\theta \tag{2}$$

unde T este timpul după care electronul efectuează o rotație completă la o mișcare circulară. Dacă ω este viteza unghiulară atunci

$$v = \omega r = \frac{rBe}{m}; \quad \frac{mv^3}{r} = evB \tag{3}$$

Din relația (3) se obține

$$\omega = \frac{Be}{m} = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} \tag{4}$$

unde ν este frecvența ciclotronică, iar perioada T este egală cu

$$T = \frac{2\pi m}{Be} \tag{5}$$

Înlocuind (5) în (2) găsim pentru pasul liniei elicoidale următoarea expresie

$$p = \frac{2\pi mv\cos\theta}{Be} \tag{6}$$

a) Viteza inițială a electronului $u = 0$ și deci distanța parcursă este egală cu

$$s = \frac{1}{2}at^2; a = eE/m; s = l \tag{7}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (7) se găseşte timpul t

$$t = \left(\frac{2sm}{eE}\right)^{\frac{1}{2}} = 3{,}37 \cdot 10^{-9}\,\text{s};\; E = U/l = 10^4\ \text{V/m} \tag{8}$$

b) Valoarea instantanee a tensiunii sinusoidale cu amplitudinea de 25 V şi frecvenţa $\nu = 3$ MHz este egală cu $25\sin\omega t$ cu $\omega = 2\pi\nu = 2\pi \cdot 2 \cdot 10^6$ rad/s.
Intensitatea câmpului electric se calculează din formula

$$E = \frac{25\sin\omega t}{s}\ \text{V/m} \tag{9}$$

Înlocuind (9) în (7) obţinem

$$t^2 = \frac{2s^2 m}{e25\sin\omega t} \tag{10}$$

Dacă se notează $\omega t = \theta$ ultima expresie se poate scrie

$$\theta^2 = \frac{2s^2 m\omega^2}{e25\sin\theta} \tag{11}$$

Din (11) rezultă

$$\theta^2 \sin\theta = \frac{2s^2 m\omega^2}{25e} = 0{,}0161 \tag{12}$$

Dacă θ este mic atunci (12) devine

$$\theta^3 \approx 0{,}0161; \theta = 0{,}252\,\text{rad}; \theta = 14{,}5° \tag{13}$$

$$t = \frac{\theta}{\omega} = 13{,}4 \cdot 10^{-9}\,\text{s} \tag{14}$$

9. Pentru a găsi expresia lui σ_m este necesar să calculăm energia W împrăştiată în toate direcţiile de cei n electroni presupuşi liberi. În acest scop vom integra expresia intensităţii radiaţiilor X împrăştiate de un electron dată de teoria clasică a lui Thomson

$$I_\psi = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} \cdot \frac{1+\cos^2\psi}{2} \tag{1}$$

unde e, m sunt sarcina respectiv masa electronului, c – viteza luminii în vid, R – raza sferei în limitele căreia considerăm împrăştierea (fig. II.9.1), ψ unghiul de împrăştiere, I_0 intensitatea iniţială a fasciculului. Întrucât $dW = I_\psi dS$ prin integrare obţinem

$$W = \int_0^\pi nI_\psi 2\pi R\sin\psi R d\psi = \frac{\pi I_0 e^4 n}{m^2 c^4}\left(\cos\psi + \frac{\cos^3\psi}{3}\right)\Bigg|_\pi^0 = \frac{8\pi n I_0}{3m^2 c^4} \tag{2}$$

Dacă n reprezintă numărul de electroni pe unitatea de volum raportul W/I_0 caracterizează partea din intensitatea fascicolului incident împrăştiată pe unitatea de volum (1 cm^3). Deoarece I_0 reprezintă energia fascicolului primar

RCUAM / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pe 1 cm^2 rezultă că W/I_0 caracterizează partea intensității fascicolului împrăștiată de electroni pe parcursul a 1 cm. Rezultă că W este energia împrăștiată în toate direcțiile la trecerea fasciculului de secțiune 1 cm^2 pe lungimea de 1 cm adică în unitatea de volum 1 cm^3. În final avem

$$W = -\frac{dI}{dx} = \frac{8\pi n l e^4}{3m^2c^4} = \sigma I \qquad (3)$$

Din ultima expresie după integrare avem

$$I = I_0 \exp(-\sigma x), \qquad (4)$$

unde σ este coeficientul linear de împrăștiere, iar $\sigma_e = \sigma/n$ coeficientul electronic de împrăștiere.

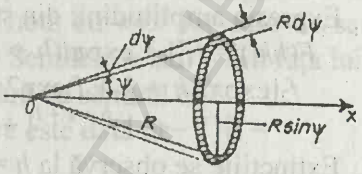


Fig. II.9.1

Dacă ρ este densitatea substanței atunci volumul ocupat de 1 kg din material este egal cu $1/\rho$ şi numărul electronilor în unitatea de masă rezultă din regula de trei simplă:

în A g sunt $N \cdot Z$ electroni

1 g.....n

De mai sus obținem

$$n = \frac{N \cdot Z}{A} \qquad (5)$$

unde A este masa atomică, N – numărul lui Avogadro, iar Z numărul atomic. Din $V = m/\rho$, dacă $m = 1$ g rezultă $V = 1/\rho$ şi deci se vede că în volumul $1/\rho$ vom avea n/ρ electroni.

Coeficientul masic de împrăștiere se defineşte prin

$$\sigma_m = \sigma_e \frac{n}{\rho} = \frac{\sigma}{\rho} = \frac{8\pi e^4 N}{3m^2c^4} \frac{Z}{A} \qquad (6)$$

Deoarece $Z/A = 1/2$ rezultă că $\sigma_m = 0{,}20$.

După cum se vede, σ_m este o constantă universală care nu depinde de substanța de împrăștiere, de lungimea de undă şi de intensitatea fascicolului incident. Coeficientul atomic de împrăştiere este egal cu $\sigma_a = Z\sigma_e$. Relațiile găsite mai sus sunt aproximative deoarece au fost deduse în ipoteza electronilor independenți. În realitate electronii sunt legați de nucleul atomic. sunt legați în corpul solid.

10. Dacă notăm $f_{Ni} = f_1$ şi $f_{As} = f_2$, expresia amplitudinii de structură este dată de

$$F(hkl) = f_1(1 + \exp \pi i l) + f_2\left[\exp 2\pi i\left(\frac{h+2k}{3} + \frac{1}{4}\right) + \exp 2\pi i\left(\frac{h+2k}{3} + \frac{3l}{4}\right)\right] =$$

$$= f_1(1 + \exp \pi i l) + 2 f_2 \cos \pi\left(\frac{h+2k}{3} + \frac{1}{4}\right)$$

Dacă $h - k = 3n$, $F(hkl) = f_1(1+\exp \pi i l) + 2f_2 \cos(\pi/2)l$. Pentru valorile

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$l = 2n + 1$, $F(hkl) = 0$
$l = 4n$, $F(hkl) = 2(f_1 + f_2)$
$l = 4n \pm 2$, $F(hkl) = 2(f_1 - f_2)$

În anexa A-6 se dă schema bloc a difractometrului DRON-2,0.

11. Să notăm cu f_1 factorul atomic pentru Ti şi cu f_2 factorul atomic pentru O. Expresia amplitudinii din structură este de forma

$$F(hkl) = f_1[1 + \exp\pi i(h + k + l)] + f_2[\exp 2\pi i(h + k)x + \exp(-2\pi i(h + k)x)] +$$
$$f_2[\exp\pi i(h + k + l)\exp 2\pi i(h - k)x + \exp\pi i(h + k + l)\exp(-2\pi i(h - k)x)] =$$
$$= f_1[1 - (-1)^{h+k+l}] + 2f_2[\cos 2\pi(h + k)x + (-1)^{h+k+l}\cos 2\pi(h - k)x]$$

Extincţiile se observă la $h = 0$ şi $k + l = 2n \pm 1$.

12. Expresia amplitudinii de structură are forma generală

$$F(hkl) = \sum_1^n f_j \cos\left[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right] + i\sum_1^n f_j \sin\left[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \quad (1)$$

unde n este numărul total de atomi din celula unitate. Având în vedere coordonatele atomilor, ultimul termen din expresia (1) este egal cu zero şi deci vom avea

$$F(hkl) = f_1 + f_2\cos\pi(h + k + l) \quad (2)$$

Din ultima expresie se vede că

$$h + k + l = 2n,\ \cos 2n\pi = +1;\ n = 0, 1, 2, \ldots;\ F_{2n} = f_1 + f_2 \quad (3)$$

şi pentru

$$h + k + l = 2n + 1,\ \cos(2n + 1)\pi = -1\ ;\ F_{2n+1} = f_1 - f_2 \quad (4)$$

Din (3) şi (4) rezultă că maximele de tipul F_{2n} sunt mai intense decât maximele de tipul F_{2n+1} care pentru $f_1 = f_2$ au intensitatea zero. Familia de plane {100} are intensităţile egale cu

$$F^2 = (f_1 - f_2)^2 = 38^2 \quad (5)$$

iar familia planelor {111} are intensităţile relative egale cu

$$F^2 = (f_1 - f_2)^2 = 38^2 \quad (6)$$

Se vede că cele două maxime au intensităţile relative egale.

13. Prin studiile neutronografice ale unor corpuri cristaline pot fi puse în evidenţă atât structura cristalină cât şi structura magnetică, adică distribuţia ordonată a momentelor magnetice ale particulelor ce alcătuiesc substanţa. De exemplu în substanţele MnO, $MnFe_2$ şi altele se constată două tipuri de împrăştiere a neutronilor: împrăştierea nucleară asemănătoare împrăştierii radiaţiilor X şi electronilor şi împrăştierea magnetică pe momentele magnetice ale ionilor din celula magnetică.

Să notăm cu F_n amplitudinea de structură a împrăştierii magnetice nucleare şi cu F_m amplitudinea de structură a împrăştierii magnetice. Să mai notăm cu b (cm) amplitudinea "atomică" de împrăştiere nucleară care caracterizează capacitatea de împrăştiere a neutronilor de către un nucleu atomic şi cu p (cm) amplitudinea "atomică" de împrăştiere magnetică care reprezintă împrăştierea

neutronilor de către ionii magnetici care au momente magnetice cu orientări diferite, sensuri diferite ale momentelor magnetice. Acest tip de împrăştiere se datorează interacţiunii momentelor magnetice ale ionilor magnetici cu momentele magnetice ale neutronilor incidenţi. Momentele magnetice ale ionilor ce alcătuiesc celula magnetică le vom nota cu «+» iar cele de sens opus cu «–» şi nu cu săgeţi cum se obişnuieşte. Semnele + sau – din faţa lui *b* sau *p* reprezintă amplitudinea atomică de structură cu semnul ei.
Amplitudinea de structură a împrăştierii nucleare este dată de

$$F_n = \sum_{1}^{r} (\pm b_j) \exp 2\pi i \left(hx_j + ky_j + lz_j \right) \qquad (1)$$

unde *r* este numărul nuclear din celula chimică sau celula elementară.
Amplitudinea de structură a împrăştierii magnetice este o mărime vectorială de forma

$$\vec{F}_m = \sum_{1}^{\omega_{mag}} (\pm p_j) \vec{q}_{HKL} \exp 2\pi i (HK_j + KY_j + LZ_j) \qquad (2)$$

Pentru structurile magnetice coliniare, $\vec{q}$ iese în faţa semnului sumă. Mărimea q este legată de versorii împrăştierii magnetice şi de versorii momentelor magnetice ale atomilor.
Să notăm cu *a*, *b*, *c* şi *h*, *k*, *l* perioadele respectiv indicii Miller ai celulei elementare chimice iniţiale iar cu *A*, *B*, *C* şi *H*, *K*, *L* perioadele, respectiv indicii corespunzători celulei magnetice care poate depăşi dimensiunile celulei chimice.
1) Din figura II.13.1a se vede că cele două tipuri de celule coincid, aşa încât se poate scrie

$$F_n = b \, ; \, F_m = p \qquad (3)$$

În concluzie se vede că cele două tipuri de împrăştiere se suprapun şi lipsesc extincţiile iar indicii Miller satisfac condiţiile

$$H = h \, , \, K = k \, , \, L = l$$

2) Pe figura II.13.1b se dau perioadele celor două celule. Dacă se înlocuiesc coordonatele corespunzătoare celor două tipuri de centri de împrăştiere se obţin

$$F_n = b(1 + \cos 2\pi l/2)$$
$$F_m = p(1 - \cos 2\pi l/2)$$

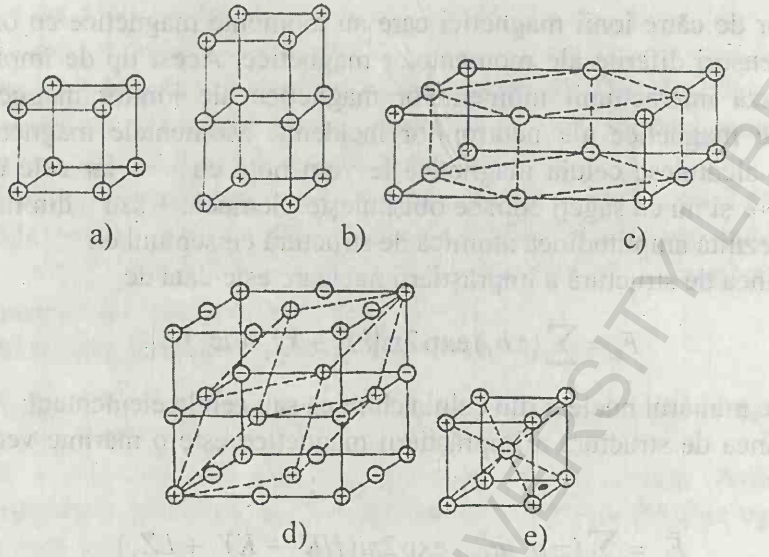


Fig. II.13.1

Vor apare reflexele pentru care

$l = 2n$ (nucleare) şi $L = 2n + 1$ (magnetice)

$H = h;\ K = k;\ L = 2l$

3) Pe fig. II.13.c se dă distribuţia momentelor magnetice ale structurii magnetice de tip C. Amplitudinea de structură pentru cele două tipuri de împrăştieri

$$F_n = b\left(1 + \cos 2\pi\frac{h}{2} + \cos 2\pi\frac{k}{2} + \cos 2\pi\frac{h+k}{2}\right)$$

$$F_m = p\left(1 - \cos 2\pi\frac{H}{2} - \cos 2\pi\frac{K}{2} + \cos 2\pi\frac{H+K}{2}\right) \qquad (6)$$

sunt de forma

$h = 2n,\ k = 2n$ (maxime nucleare)

$H = 2n + 1,\ K = 2n + 1$ (maxime magnetice)

$H = 1h,\ K = 2k,\ L = 1$

4) Pe fig. II.13.d se dă distribuţia momentelor magnetice în celula magnetică. Celula elementară reală a acestor structuri este dată punctat. Semnul ↻ indică permutarea circulară a indicilor (*hkl*, *klh*, *lhk*) sau a coordonatelor (*xyz*, *yzx*, *zxy*).

Amplitudinile corespunzătoare celor două tipuri de împrăştiere sunt

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$F_n = b\left[1+\cos 2\pi\frac{h}{2}+\cos 2\pi\frac{k}{2}+\cos 2\pi\frac{l}{2}+\cos 2\pi\frac{h+k}{2}+\cos 2\pi\frac{k+l}{2}+\right.$$
$$\left.+\cos 2\pi\frac{h+l}{2}+\cos 2\pi\frac{h+k+l}{2}\right] \qquad (7)$$
$$F_m = p\left[1-\cos 2\pi\frac{H}{2}-\cos 2\pi\frac{K}{2}-\cos 2\pi\frac{L}{2}+\cos 2\pi\frac{H+K}{2}+\cos 2\pi\frac{K+L}{2}\right.$$
$$\left.+\cos 2\pi\frac{H+L}{2}-\cos 2\pi\frac{H+K+L}{2}\right]$$

Din analiza ultimelor expresii rezultă

$h = 2n,\ k = 2n,\ l = 2n$ (picuri nucleare)

$H = 2n + 1,\ K = 2n + 1,\ L = 2n + 1$ (picuri magnetice)

$H = 2h,\ K = 2k,\ L = 2l$

5) Celula elementară pentru acest tip de structură este dată pe fig II.13.1c. Cele două amplitudini au forma

$$F_n = b\left(1+\cos 2\pi\frac{h+k+l}{2}\right)$$
$$F_m = p\left(1-\cos 2\pi\frac{H+K+L}{2}\right) \qquad (8)$$

Se obțin reflexe dacă

$h + k + l = 2n$

$h + k + l = 2n + 1$

$H = h,\ K = k,\ L = l$

În calcule lui F_m s-au omis mărimile q.

14. 1) $V_m = V_c$. Volumul celulei magnetice V_m este egal cu volumul celulei chimice $V_c = V_a$. (fig. II.13.1a)

2) $V_m = A{\cdot}B{\cdot}C = a{\cdot}b{\cdot}2c = 2a{\cdot}b{\cdot}c = 2V_c$ (fig. II.13.1b)

3) $V_m = A{\cdot}B{\cdot}C = 2a{\cdot}2b{\cdot}c = 4{\cdot}a{\cdot}b{\cdot}c = 4V_c$ (fig II.13.1c)

4) $V_m = A{\cdot}B{\cdot}C = 2a{\cdot}2b{\cdot}2c = 8a{\cdot}b{\cdot}c = 8V_c$ (fig II.13.1d)

5) $V_m = A{\cdot}B{\cdot}C = a{\cdot}b{\cdot}c = V_c$ (fig II.13.1e)

15. Mărimea care intră în expresia intensității maximelor obținute prin împrăștierea radiațiilor X, a electronilor sau neutronilor de către particulele ce alcătuiesc rețeaua cristalină are următoarea formă

$$F(hkl) = \sum_j^p f_j \exp(i\varphi_j) \qquad (1)$$

unde p este numărul atomilor bazei complexe care este egal cu numărul subrețelelor de tip P care alcătuiesc rețeaua multiplu primitivă. Această mărime se numește amplitudine de structură și se definește ca raportul dintre

rezultanta amplitudinilor undelor împrăştiate de către toţi cei p atomi ce formează celula cristalină unitate şi amplitudinea împrăştierii în aceeaşi direcţie şi în acelaşi punct al unui singur electron luat ipotetic în originea O a sistemului de referinţă (un colţ al celulei unitate). Direcţia undelor incidente care sunt împrăştiate de atomii planului (*hkl*) este fixată prin versorul $\vec{s}_0$, iar direcţia undelor împrăştiate, prin versorul $\vec{s}$ (fig. II.15.1). Vectorul de poziţie $\vec{r}_j$ al atomului j se defineşte astfel

$$\vec{r}_j = x_j\vec{a}_1 + y_j\vec{a}_2 + z_j\vec{a}_3;\ x_A = \frac{x'}{a_1} \tag{2}$$

unde x_j, y_j, z_j sunt coordonatele relative ale atomului j în raport cu parametrii reţelei $a_1(a)$, $a_2(b)$, $a_3(c)$. Vectorii $\vec{a}_i$ sunt vectorii translaţiei primitive.

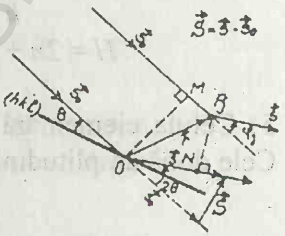


Fig. II.15.1

Pentru a găsi diferenţa de fază $\Delta\varphi_j$ să calculăm mai întâi diferenţa de drum Δ_j dintre fasciculul incident şi cel reflectat de planul cristalin (*hkl*). Această diferenţă de drum după cum se vede din figura II.15.1 este egală cu

$$\Delta_j = ON - MP_j = \vec{r}_j\vec{s} - \vec{r}_j\vec{s}_0 = (\vec{s} - \vec{s}_0)r_j = \vec{S}\vec{r} \tag{3}$$

Direcţia vectorului $\vec{S}/\lambda$ coincide cu normala la planul cristalin (*hkl*). După cum se ştie diferenţa de fază este egală cu

$$\Delta\varphi_j = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta_j = 2\pi\frac{\vec{S}}{\lambda}\cdot\vec{r}_j = 2\pi\left(hx_j + ky_j + lz_j\right) \tag{4}$$

unde

$$\vec{B} = \frac{\vec{S}}{\lambda} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \tag{5}$$

este vectorul reciproc al reţelei cristaline. La deducerea expresiei de mai sus s-a ţinut seama de legătura dintre vectorii direcţi primitivi $\vec{a}_i$ şi vectorii reciproci $\vec{b}_k$ (relaţia Gibbs) care definesc translaţia primitivă în spaţiul reciproc.

16. Datorită grosimii inegale a eşantionului (secţiunea transversală cerc) ca şi a valorii mari a coeficientului linear de absorbţie a radiaţilor X, acestea sunt absorbite inegal de către diferite părţi ale eşantionului. Pentru eliminarea parţială a acestei erori sistematice se procedează fie la micşorarea grosimii eşantionului fie la diluarea probei cristaline.

Eroarea relativă sistematică asupra distanţei interplanare se obţine prin diferenţierea legii lui Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$), adică

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\,\theta\Delta\theta \qquad (1)$$

Ordinul de difracție n și λ sunt mărimi constante în metoda pudrei cristaline. Unghiul θ de difracție este legat de distanțele $2l$ dintre liniile simetrice de pe film în metoda înregistrării directe prin relația

$$2l = 4R\theta \qquad (2)$$

unde R este raza camerei fotografice. Eroarea asupra lui l intervine la ambele linii simetrice și din relația precedentă găsim

$$\Delta l = 2R\Delta\theta = D\Delta\theta \qquad (3)$$

unde D este diametrul camerei fotografice.

Având în vedere ultima expresie eroarea relativă Δl se poate scrie ca

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}\,\theta\frac{\Delta l}{D} \qquad (4)$$

Semnul minus se păstrează deoarece este vorba de o eroare sistematică, a cărei valoare scade odată cu creșterea unghiului θ, adică $\Delta d = d_{\text{real}} - d_{\max}$ se micșorează. Să considerăm secțiunea circulară într-un eșantion de rază r pe care se trimite un fascicol paralel și monocromatic (fig. II.16.1a)

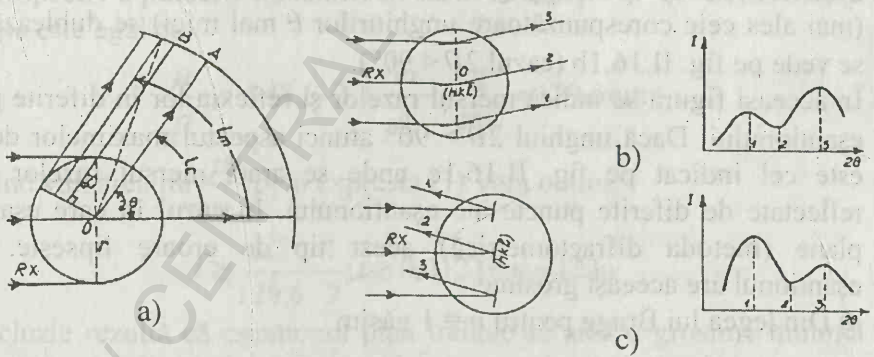


Fig. II.16.1

Lărgimea liniei în absența absorbției este egală cu $2r$ și înnegrirea maximă pe film va fi în punctul A. Datorită însă absorbției razelor împrăștiate de cele două extremități ale eșantionului acestea vor fi absorbite mai puțin și vor da înnegrire maximă în punctul C. Datorită absorbției apare o eroare sistematică fizică egală cu Δl iar unghiul θ va fi mai mare decât cel real. Din figură se vede că

$$\Delta l = AC = AB + BD/2 \qquad (5)$$

$$AB = r\sin\alpha = r\cos 2\theta;\ BD = r - AB = r - r\cos 2\theta \qquad (6)$$

Având în vedere relațiile (5) și (6) vom obține pentru eroarea sistematică Δl expresia

$$\Delta l = \frac{r}{2}(l + \cos 2\theta) \tag{7}$$

La înregistrarea directă $2\theta < 90°$. Unghiul θ_c se calculează din relația

$$\theta_c = 2l_c \frac{57,3}{2D} \tag{8}$$

Întrucât se măsoară distanța dintre liniile simetrice rezultă că eroarea de măsură asupra asupra distanțelor dintre aceste linii este egală cu

$$2\Delta l = r\,(1 + \cos 2\theta) \tag{9}$$

Eroarea asupra lui θ va fi egală cu

$$\theta = \frac{\Delta l}{D} = \frac{r}{2D}(1 \pm \cos 2\theta) \tag{10}$$

Semnul + se ia pentru cazul $2\theta < 90°$, iar semnul – pentru cazul $2\theta > 90°$. Dacă distanța dintre liniile simetrice este egală cu $2l$ atunci pentru a face corecția asupra lui l este necesară introducerea corecției de absorbție în modul următor

$$2l_c = 2l_m - r\,(1 \pm \cos 2\theta) \tag{11}$$

unde $2l_c$ este de difracție distanța corectată iar $2l_m$ este distanța măsurată între liniile simetrice ale debyegramei. Datorită absorbției, liniile debyegramei (mai ales cele corespunzătoare unghiurilor θ mai mici) se dublează așa cum se vede pe fig. II.16.1b (cazul $2\theta < 90°$).

În aceeași figură se indică mersul razelor și reflexia lor în diferite puncte ale eșantionului. Dacă unghiul $2\theta > 90°$ atunci aspectul maximelor de difracție este cel indicat pe fig. II.16.1c unde se arată mersul razelor care sunt reflectate de diferite puncte ale eșantionului. În cazul în care eșantioanelor plane (metoda difractometrică) acest tip de eroare lipsește, deoarece eșantionul are aceeași grosime.

17. a) Din legea lui Bragg pentru $n = 1$ găsim

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{\lambda}{2}; \theta = 90°$$

și deci distanțele minime interplanare au valorile

$d_{Mo} = 0,35535$ Å, $d_{Cu} = 0,7709$ Å, $d_{Fe} = 0,96865$ Å, $d_{Cr} = 1,14545$ Å

b) Dacă se iau pe ordonată distanțele interplanare și pe abscisă unghiurile θ atunci funcția $\theta = \arcsin(\lambda/2d)$ pentru cei patru anozi se reprezintă ca în figura II.17.1. Din această figură se vede că la folosirea anodului de molibden putem obține cea mai mică distanță interplanară care reprezintă limita inferioară și deci numărul limită al picurilor de difracție. În schimb, picurile în intervalul unghiurilor $\Delta\theta = 5\text{-}10°$ sunt foarte apropiate, ceea ce determină suprapunerea lor și micșorarea rezoluției. La folosirea unui asemenea anod, întregul tablou de difracție se comprimă către valorile mici ale unghiului θ. Pentru a mări

rezoluția, este necesar să se folosească diafragme înguste și tensiuni de accelerare nu prea mari pentru a micșora fondul roentgenogramei. Pentru ceilalți anozi, cu creșterea lungimii de undă se micșorează numărul planelor cristaline care vin în poziție de reflexie Bragg, în schimb crește rezoluția. Alegerea anodului de pinde de valoarea distanței interplanare și este în funcție și de materialul studiat. Această alegere depinde și de mulți alți factori pentru a evita apariția spectrului de fluorescență.

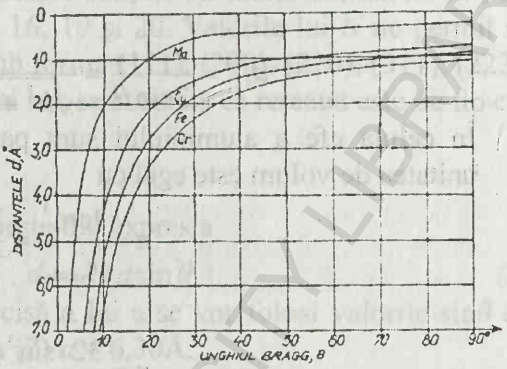


Fig. II.17.1

18. Pentru a obține picuri de difracție în cazul eșantioanelor plane, grosimea acestora trebuie să satisfacă relația

$$t \geq (3,2/\mu)(\rho/\rho')\sin\theta \qquad (1)$$

unde μ este coeficientul de absorbție iar ρ și ρ' sunt densitățile materialului masiv respectiv a pulberii cristaline. În cazul de față $\rho = \rho'$ și coeficientul μ de absorbție este egal cu

$$\frac{\mu}{\rho}\cdot\rho = 48,6\cdot 2,7\,\frac{\text{cm}^2}{\text{g}}\cdot\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 129,6\,\text{cm}$$

Înlocuind valoarea lui $\frac{\mu}{\rho}\cdot\rho$ în expresia (1) vom obține

$$t \geq \frac{3,2}{129,6}\cdot\frac{1}{2};\; t \geq 0,0123\,\text{cm} = 123\mu \qquad (2)$$

În concluzie rezultă că eșantionul plan trebuie să aibă o grosime minimă de 123 μ. Pe măsură ce θ crește, grosimea stratului trebuie de asemenea să crească.

19. a) Din enunț rezultă $\theta = 21.5°$ și deci distanța interplanetară d_{111} este egală cu

$$d_{111} = \lambda/2\sin\theta = 2,1\text{Å}$$

b) Deoarece cuprul are rețeaua cfc rezultă că

$$R = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 1,28\,\text{Å}$$

Pentru cupru $2R = 2,556$ Å. Diferența dintre valoarea obținută experimental și cea dată în tabel se explică prin precizia limitată a măsurării unghiului θ.

20. Din formula lui Bragg pentru $n = 1$ găsim

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}; a = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

În celula cfc a aluminiului sunt patru atomi şi deci numărul atomilor în unitatea de volum este egal cu

$$n = \frac{1\text{cm}^3}{V_{atom}} = \frac{1\text{cm}^3}{\frac{a^3}{4}}; 4V_{atom} = a^3 \quad (2)$$

$$n = \frac{32\cdot\sin^3\theta}{2\sqrt{3}\lambda^3}$$

Pe de altă parte numărul atomilor în unitatea de volum este $n = N\rho/A$, unde N este numărul lui Avogadro, A masa atomică, ρ densitatea. Din ultimele două relaţii rezultă

$$N = \frac{32\sin^3\theta}{3\sqrt{3}\lambda^3}\frac{A}{\rho} \approx 6\cdot 10^{26}\,\frac{\text{atomi}}{\text{kmol}}$$

21. Din formula lui Bragg obţinem

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2} \quad (1)$$

Având în vedere valoarea maximă a funcţiei sinus vom obţine

$$N_{\max} = (h^2+k^2+l^2)_{\max} = \frac{4a^2}{\lambda^2} = 10{,}2$$

Suma $N_{\max}$ nu poate să depăşească valoarea 10. Pentru sistemul cubic această sumă nu trebuie să fie de forma $m^2(8n-1)$ $(m, n = 0, 1, 2, 3)$
Deci numai planele de mai jos dau maxime de difracţie

hkl	(100)	(110)	(111)	(200)	(210)	(211)	(220)	(300)	(310)
N	1	2	3	4	5	6	8	9	10

Din şirul numerelor naturale lipseşte 7 care poate fi exprimat prin formula $m^2(8n-1)$

22. a) Forma pătratică pentru sistemul cubic se scrie astfel

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2) = \frac{\lambda^2}{4a^2}N = AN \quad (1)$$

Din tabele se găsesc valorile lui $\sin^2\theta$ pentru toate maximele de difracţie şi pentru o radiaţie de lungime de undă dată. Raporturile $\sin^2\theta_i/\sin^2\theta_1$ sunt egale cu 1,33 2,66 3,67... Unghiul θ_1 corespunde picului aflat la cel mai mic unghi de pe röentgenogramă.

BUASM / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din expresia lui $\sin^2\theta_i$ se vede că aceasta conține un factor comun $\lambda^2/4a^2$, iar N primește valorile 3; 4; 8; 11; 12; 16; 19 și 20. Valorile lui N ne permit să scriem indicii planelor reflectante sub forma (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) și (420). Din cele de mai sus se constată că rețeaua este de tip cfc și $\frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_1}=\frac{3}{3}, \frac{\sin\theta_3}{\sin\theta_1}=\frac{3}{4}, \ldots$

b) Lungimea muchiei cubului se găsește din expresia

$$a=\sqrt{Nd}\ ;\ d=\lambda/a\sin\theta \qquad (2)$$

Pentru a găsi o valoare cît mai precisă a lui a se vor folosi valorile $\sin\theta$ cu unghiul θ cel mai mare. Din formula (2) a = 6,30Å.

c) Vom scrie că masa unei celule elementare ρV_a este egală cu numărul unităților moleculare n, care intră în celulă, înmulțit cu masa acestei unități adică $n\cdot M/N$. Rezultă astfel că

$$\rho V_a = n\frac{M}{N}=nMu:\frac{10^{-3}\,\text{kg/mol}}{N}=1\text{u}=1{,}66\cdot10^{-27}\,\text{kg} \qquad (3)$$

unde V_a este volumul celulei elementare, ρ densitatea substanței, M masa unui mol, N numărul lui Avogadro, iar u unitatea atomică de masă. Din relația (3) rezultă

$$N=\frac{\rho V_a}{Mu}=4 \qquad (4)$$

23. a) Se găsesc valorile $\sin^2\theta$ și se testează pentru sistemul cubic și hexagonal. Prin încercări se găsește că sistemul este hexagonal compact, iar planele cristaline reflectante au indicii $(10\bar{1}0)$, (0002), $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}3)$. Folosind expresiile

$$\frac{2\sin\theta}{\lambda}=\frac{1}{d};\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+l^2)+\frac{l^2}{c^2} \qquad (1)$$

se găsește a = 3,21Å și c = 5,21Å

b) Din relația

$$V_a = nMu \qquad (2)$$

găsim pe M deoarece n = 2 și

$$V_a=\sqrt{3}a^2\cdot\frac{c}{2}$$

Din (2) obținem M = 24,3 ceea ce reprezintă tocmai masa moleculară, aici atomică, a magneziului.

24. Pentru determinarea unghiurilor sub care apar maximele de difracție se folosește forma pătratică pentru cristalele din sistemul hexagonal.

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{\lambda^2}{4c^2}l^2 \qquad (1)$$

BUAP / CUAP UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatele calculelor sunt

λ	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}3$
$K_{\lambda 2}$	35°20'	35°22'
$K_{\lambda 2}$	35°26'	35°28'

Schema liniilor este dată de pe fig. II.24.1. Distanța l dintre urma fasciculului incident și liniile debyegramei este legată de unghiul de difracție θ prin relația

Fig. II.24.1

$$l = \frac{2\pi R}{180}\theta \qquad (2)$$

unde R este raza camerei Debye. Din relația (2) se găsește

$$l = \theta\frac{2R}{3438} \qquad (3)$$

unde θ s-a exprimat în minute de grad. Diametrul minim al camerei este dat de expresia

$$2R > \frac{\Delta l}{\Delta\theta}3438$$

Rezultă că $2R > 520$ mm.

25. a) Reflexul (300) lipsește deoarece pirita aparține structurii cfc pentru care *hkl* trebuie să fie ori toți pari (0 se consideră par), ori toți impari. Aceasta se atinge la valorile θ date de relațiile

$$\lambda_\alpha = 2d\sin\theta = \frac{2}{3}a\sin\theta \qquad (1)$$

Reflexul β care se obține la același unghi θ, are indicii (*hkl*).
Prin urmare rezultă

$$\lambda_\beta = \frac{2a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}\sin\theta \qquad (2)$$

Raportul dintre lungimile de undă K_α și K_β este egal cu

$$\frac{\lambda_\alpha^{\,2}}{\lambda_\beta^{\,2}} = \frac{h^2+k^2+l^2}{9} = 1{,}216 \text{ și } h^2+k^2+l^2 = 11 \qquad (3)$$

Reflexul (*hkl*) = (311) nu este o extincție matematică.
b) Din relația $\lambda = 2d\sin\theta$ se găsește

$$d\lambda = d\cos\frac{L}{2R}\cdot\frac{dL}{R} \qquad (4)$$

unde $2\theta = L/R$, iar R este raza camerei, L - distanța măsurată pe film. De mai sus găsim

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = ctg\theta \frac{dL}{2R} \qquad (5)$$

unde se vede că $\theta = 76{,}1°$.

26. Volumul celulei elementare

$$V_a = abc\sin\beta \approx 450\text{Å}^3 \qquad (1)$$

Masa celulei elementare

$$m = \rho V_a = 520 \cdot 10^{-24}\text{g} \; ; \; M = 154{,}20 \text{ (masa molară)} \qquad (2)$$

Masa unei singure molecule este egală cu

$$m_0 = M/N = 256 \cdot 10^{-24}\text{g} \qquad (3)$$

unde N este numărul lui Avogadro. Numărul moleculelor în celula elementară este egal cu

$$n = m/m_0 \approx 2 \qquad (4)$$

Absența reflexelor ($h0l$) cu h impar arată că există o axă b perpendiculară pe planul de alunecare cu mărimea alunecării a. Extincțiile ($0k0$) cu k impar indică o axă elicoidală de ordinul doi paralelă la a și b. Grupa spațială va fi $P2_1/a$. Molecula trebuie să găsească centrul de simetrie și de aceea ea însăși posedă centrul care se găsește față de axă la $a/4$.

27. Dacă se analizează discontinuitățile K de absorbție ale celor două elemente (Fe și Cr) care sunt $\mu/\rho = 1{,}743$ (Fe) respectiv 2,070 (Cr) cm^2/g se găsește că radiațiile CrK_α și FeK_α ($\lambda_{K\alpha} = 2{,}896$ Å – Cr respectiv 1,94 Å – Fe) nu excită spectrele de fluorescență ale celor două elemente, iar tabloul de difracție apare clar cu linii bine conturate, deci pot fi folosiți anozii din crom și fier. Lungimile de undă ale celor două radiații (Cr sau Fe) sunt mai mari decât lungimile de undă corespunzătoare discontinuităților de absorbție ale celor două elemente Fe și Cr. Se poate de asemenea să se folosească și radiația MoK_α. Lungimea de undă a acestei radiații este însă foarte mică în comparație cu lungimile de undă corespunzătoare discontinuităților K de absorbție ale Fe și Cr. De asemenea se mai poate folosi și radiația ZnK dacă se folosește un filtru din folie de cupru. Este contraindicată folosirea radiației cuprului ($\lambda_{Cu} = 1{,}54$ Å) pentru studiul probelor ce conțin fier. deoarece peste tabloul cu picurile de difracție se suprapune spectrul de fluorescență al fierului și picurile slabe nu mai pot fi identificate clar.

28. Prin încălzire distanțele interplanare cresc și deci pentru același tip de plane (hkl) la cele două temperaturi vom avea două valori diferite d_1 și d_2. Din legea Bragg vom găsi

$$d_1 = \frac{\lambda}{2\sin\theta_1} \text{ și } d_2 = \frac{\lambda}{2\sin\theta_2} \qquad (1)$$

Coeficientul dilatării termice va fi egal cu

$$\alpha = \frac{d_2 - d_1}{d_1(t_2 - t_1)} \qquad (2)$$

29. Tensiunea internă a metalului deformat este dată de

$$\sigma = \frac{E}{\nu}\frac{\Delta d}{d} = 15 \text{ kgf/mm}^2$$

unde ν este coeficientul lui Poisson.

30. Unghiul sub care are loc difracția îl găsim din relația

$$S = D \operatorname{tg} 2\theta;\ 2d \sin\theta = n\lambda \qquad (1)$$

unde θ este unghiul de difracție. Distanța interplanară se găsește din relația

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Compoziția radiației în pată se determină din ecuația Bragg. Lungimea de undă minimă este egală cu

$$\lambda_{min} = \frac{12{,}39}{U}$$

unde λ se exprimă în Å iar U în kV. Rezultatele calculelor sunt date sub formă de tabel

hkl	S	d	$\lambda_1(n=1)$	$\lambda_2(n=2)$
113	11.8	1,22	0,344	0,172
211	17.0	1,65	-1*	0,330

* Celula unitate a aluminiului este cfc și reflexul (211) este interzis, întrucât indicii au paritați diferite. La 50 kV $\lambda_{min} = 0{,}248$ Å. Ambele pete conțin numai un ordin de difracție. Dacă tensiunea va fi sub 37,6 kV dar mai mare decât 36,1 kV, atunci reflexul 422 = 2(211) dispare, iar reflexul (113) se păstrează.

31. Rețeaua Bernal dă imaginea liniilor valorilor constante ξ_λ și ζ_λ. Pe fig. II.31.1 se arată legătura dintre coordonatele ξ și ζ ale vectorului reciproc $\bar{B}$, cu coordonatele x și y ale petelor înregistrate pe pelicula fotografică, unde s-a notat: 1) sfera de reflexie; 2) pelicula foto, NSOO' - fasciculul incident, SPL fasciculul reflectat. Liniile rețelei Bernal sunt trasate la intervale de 0,05 pentru ζ_λ de la 0 până la 0,9 și pentru ξ_λ de la 0 la 2. Fiecare pată (maxim) de pe peliculă poate fi fixată prin coordonatele x(O'L') și y(LL'). Pe rețeaua Bernal x corespunde lui ξ_λ iar y lui ζ_λ. Dacă raza peliculei cilindrice (sau a rețelei Bernal) este R atunci

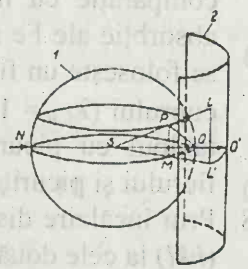


Fig. II.31.1

$$x = \frac{2\pi R}{360};\ y = r\operatorname{tg}\nu \qquad (1)$$

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

În triunghiurile SPM şi SOM se observă că

$$\sin\nu = \zeta_\lambda$$
$$(\xi_\lambda)^2 = 1 + \cos^2\nu - 2\cos\nu\cos\tau \qquad (2)$$

Din (1) şi (2) rezultă

$$y = R\frac{\zeta_\lambda}{1-(\zeta_\lambda)^2} \qquad (3)$$

$$x = \frac{2\pi R}{360}\cdot\arccos\frac{1+\cos^2\theta-(\xi_\lambda)^2}{2\cos\tau} \qquad (4)$$

Reţeaua Bernal se construieşte pentru o anumită rază a camerei, de exemplu R = 28,65 mm. În tabele valorile ξ_λ şi ζ_λ şi sunt notate prin ξ , ζ. Întrucât reţeaua Bernal este simetrică faţă de două linii reciproc perpendiculare este suficient să construim numai un sfert din ea, apoi se multiplică folosind liniile de simetrie verticală $\xi = 0$ şi orizontală $\zeta = 0$.

32. a) Având în vedere legătura dintre raza camerei R şi distanţele x, se poate scrie

$$x = R\cdot 2\theta \qquad (1)$$

După aceasta se calculează valorile $\sin^2\theta_i$ pentru fiecare pată. Aceste valori sunt proporţionale cu 1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 13 care reprezintă tocmai suma $h^2 + k^2$, adică maximele provin de la planele cristaline de forma (hk0). Indicii petelor sunt 100, 110, 200, 210, 220, 300, 310, 320. Din expresia

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2}\cdot l^2$$

pentru l = 0 se găseşte a = 8,64 Å; pentru determinarea lui c se folosesc relaţiile

$$h/R = \mathrm{tg}\,\alpha\,;\; n\lambda/c = \sin\alpha \qquad (3)$$

unde prin h s-a notat valoarea înălţimii liniei de strat n măsurată de la linia de strat zero până la linia de strat respectivă. Din ultimele relaţii se găseşte c = 7,18 Å.

b) Din relaţiile precedente pentru diferite valori ale lui c se găsesc unghiurile α corespunzătoare şi deci valorile lui d. Din aceste calcule rezultă că vor fi vizibile numai liniile de strat 1, 2, 3 care se găsesc faţă de linia de strat zero la distanţele 0,66 1,43 şi 2,53 cm.

33. a) Perioada de identitate sau repetare de-a lungul direcţiei [001] este c. Dacă înălţimea liniei de strat n este egală cu h iar raza camerei este R rezultă

$$h/R = \mathrm{tg}\,\alpha,\; n\lambda = c\sin\alpha \qquad (1)$$

De mai sus se găseşte c = 9,40 Å. Deoarece a = 3,37 Å, diagonala spaţială a celulei elementare tetragonale va fi egală cu 10,78 Å. Din înălţimea liniei de strat găsim perioada de repetare de-a lungul direcţiei [111], egală cu 5,38 Å.

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se vede că lungimea diagonalei spațiale este egală cu dublul perioadei de repetare, ceea ce înseamnă că rețeaua cristalină este de tip I, centrată în volum.

b) Simetria lauegramei fiind 4/mm rezultă că sunt posibile clasele de simetrie 4mm, 42m, 422 sau 4/mm

c) Din relația următoare găsim numărul de unități moleculare n

$$n = \frac{\rho V_a}{M} = \rho a^2 c / M; V_a = a^2 c \qquad (2)$$

unde masa atomică $M = (48 + 2{,}16)\cdot 1{,}66\cdot 10^{-24}$ g, adică n = 4.

34. Distanța l pe debyegramă este legată de unghiul de difracție θ prin relația

$$l = (2\pi R/180)\cdot\theta \qquad (1)$$

Pentru camera de mai sus θ = 1/2. Forma pătratică pentru cristalele tetragonale este dată de expresia

$$\sin^2\theta = \frac{1}{4a^2}(h^2 + k^2) + \frac{\lambda^3}{4c^2} l^2 \qquad (3)$$

Rezultatele calculului sunt date în tabelul următor

l (mm)	θ	$\sin^2\theta_{exp}$	hkl	$\sin^2\theta_{calc}$
51,3	25°39′	0,1873	101	0,1879
52,8	26°24′	0,1977	110	0,1980
73,1	36°33′	0,3546	002	0,3580
78,0	30°0′	0,3960	200	0,3961
96,1	48°3′	0,5531	112	0,5530
99,6	49°48′	0,5834	211	0,5838
120,2	60°6′	0,7515	202	0,7511
125,8	62°54′	0,7125	220	0,7121

Mărimea a se determină folosind liniile 220 și 200, mărimea c se determină din liniile 002 și 202. Se găsește astfel pentru parametrii celulei tetragonale a = 2.843 kX și c = 3,003 kX

Din datele problemei și tabelul de mai sus se găsește $p \approx 1{,}2\%$.

35. Deoarece wolframul are o rețea cvc rezultă că vor apare numai acele reflexe pentru care suma indicilor $N = h^2 + k^2 + l^2$ este un număr par adică 110, 220, 211, 220, 310. Razele inelelor debyegramei sunt determinate din relația

$$\sin\theta_i = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{\sum h_i^2}; r = D\,\mathrm{tg}\,2\theta \qquad (1)$$

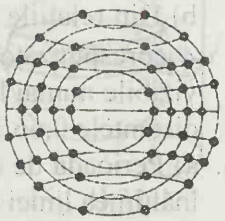


Fig. II.35.1

Valorile θ și r sunt date în tabelul următor

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

hkl	θ	R (mm)
110	9°9′	13,3
200	13°	19,5
211	15°58′	24,9
220	18°31′	30,2
310	20°48′	35,5

Pe fig. II.35.1 se dă schema texturogramei unui fir de wolfram făcută cu radiația AgK_α. Axa texturii este <110>. Valorile calculate din relația (1) sunt date pe aceeași figură. Texturograma pentru o axă ideală a texturii trebuie să fie aceeași cu röentgenograma de rotație când axa de rotație a monocristalului este aceeași cu axa texturii. Rotația continuă a cristalului corespunde prezenței unui număr mare de grăunți cristalini cu aceeași poziție a axei pentru toți grăunții, corespunzătoare axei texturii și arbitrare în celelalte orientări.

Pentru direcția [110] perioada de identitate este egală cu

$$I = a\sqrt{\sum h_i^2} = 4{,}48\,\text{Å} \tag{2}$$

Unghiurile liniei de strat se determină din relațiile

$$\sin \nu = n\lambda/I \tag{3}$$

Din relațiile (2) și (3) se obțin următoarele valori pentru unghiul

$$\nu_0 = 0;\ \nu_1 = 7°12';\ \nu_2 = 14°30';\ \nu_3 = 22°.$$

Maximele texturogramei trebuie să se găsească în punctele de intersecție ale hiperbolelor corespunzătoare liniilor de strat și inelelor Debye.

36. Din legea lui Bragg rezultă

$$\frac{\lambda_{\alpha 1}}{\lambda_{\alpha 2}} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = 1{,}0026;\ \frac{\text{ZnK}_{\alpha 2}}{\text{ZnK}_{\alpha 1}} = 1{,}0026$$

Rezultă că radiația perturbatoare a fost ZnK_α.

37. În cazul imaginii de difracție pe fantă circulară intensitatea inelelor de difracție scade pe măsură ce ne îndepărtăm de centrul figurii de difracție spre deosebire de intensitatea inelelor de difracție electronică pe rețeaua cristalină a unei pături policristaline care depinde de planul cristalin (*hkl*) și în consecință se întâlnesc inelele cu rază mare, dar cu intensitate mai mare decât a inelelor cu rază mică, adică mai apropiate de centrul figurii de difracție.

38. Refracția razelor electronice se poate produce la trecerea printr-un mediu cu indici de refracție diferiți datorită variației câmpului de potențial V (figura II.38.1).

Astfel

$$\mu = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \tag{1}$$

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

unde μ este indicele de refracție.

Datorită modificării lungimii de undă unghiul θ de reflexie pe planele cristaline va varia şi legea Bragg capătă forma

$$n\lambda_2 = 2d\sin\theta_2$$
$$n\lambda_1 = 2d\sqrt{\mu^2 - \cos^2\theta_1} \qquad (2)$$

De mai sus se vede că:

$$\sin^2\theta_1 = \frac{n^2\lambda^2}{4d^2} - (\mu^2 - 1) \qquad (3)$$

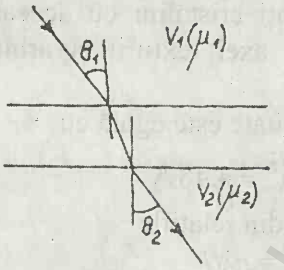


Fig. II.38.1

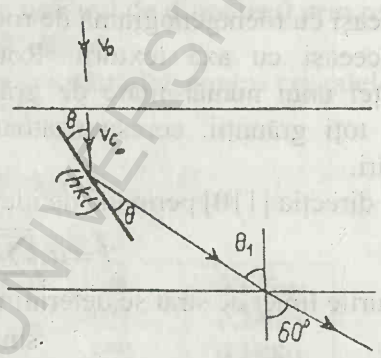


Fig. II.39.1

Fascicolul electronic reflectat în interiorul cristalului va ieşi din acesta dacă $\sin^2\theta_1 > 0$.

Dacă

$$\frac{n\lambda_1}{4d^2} < (\mu^2 - 1) \qquad (4)$$

reflexia nu va avea loc. Asemenea situații pot apare în cristalele limitate de fețe de clivaj cu indicii Miller mici şi care sunt foarte netede. Fenomenul este neglijabil în microscopia electronică de transmisie.

39. În vid viteza v_0 a electronilor se găsește din expresia

$$\frac{mv_0^2}{2} = 25\text{eV} \qquad (1)$$

În cristal viteza v_0 este dată de expresia

$$\frac{mv_0^2}{2} = 25\text{eV} + \varphi \qquad (2)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{25+\varphi}{25}} > 1 \qquad (3)$$

Mărimea μ reprezintă indicele de refracție pentru razele electronice.

BCU ASE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La trecerea prin pătura policristalină electronii sunt deviați conform legii Snell-Descartes.(fig. II.39.1)

$$\sin\theta_1 = \mu \sin 60^\circ \text{ şi } \theta_1 = 2\theta \tag{4}$$

(θ unghiul lui Bragg)

Difracția pe planele cristaline (hkl) este dată de legea lui Bragg

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda_c^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2) = \frac{\lambda_c^2}{4a^2}N \tag{5}$$

unde λ_c este lungimea de undă a electronilor în cristal. şi deci

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{p_0}{p_c} = \sqrt{\frac{25}{25+\varphi}} \tag{6}$$

Dacă se înlocuiesc în legea lui Bragg valorile numerice se obține

$$\sin^2\theta = \frac{1{,}5N}{25+\varphi} \tag{7}$$

$$\cos\theta_1 = 1-2\sin^2\theta = 1-\frac{3N}{25+\varphi} \tag{8}$$

Având în vedere ultima expresie şi relația (4) se obține

$$25+\varphi = \frac{12N^2}{8N-25} \tag{9}$$

Deoarece $\varphi > 0$ atunci $N > 3$. Din condiția

$$12N^2 - 25(8N-25) > 0 \text{ sau } (6N-25)(2N-25) > 0 \tag{10}$$

avem

$$N < 25/6 \text{ şi } N < 12{,}5 \tag{11}$$

Rezultă că cel mai mic diametru al inelului corespunde reflexiei provenit de la planul (200) pentru care $N = 4$.

Înlocuind pe N găsim

$$\varphi = 17/7 \text{ eV} \tag{12}$$

Faptul că nu apare un reflex de la planul (100) se poate explica prin aceea că metalul respectiv are rețea cfc şi în acest caz distanța maximă dintre planele vecine este egală cu jumătate din constanta rețelei a.

40. Se cunoaşte că lățimea fizică a liniilor debyegramei se determină cu ajutorul relației

$$B_l = B_u \cdot R;\ B_u = \frac{k\lambda}{L\cos\theta} \tag{1}$$

unde k = 0,94 – 1 este o constantă legată de metoda înregistrării şi determinării lățimii liniei. L – dimensiunea medie liniară a grăunților. B_u – lățimea unghiulară în radiani. B_l – lățimea liniară a liniei. Pentru electronogramă avem

BCU FACULTATEA UNIVERSITY LIBRARY

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2me \cdot V}} = \frac{12.3}{\sqrt{V}} \cong 0.05\text{Å} \qquad (2)$$

unde V este este tensiunea de accelerare a electronilor şi h constanta lui Planck. Pentru domeniul obişnuit al roentgenogramei, la λ = 1.54 Å se poate lua θ = 30° (la acest unghi influenţa separării dubletului $K_{\alpha 1}$-$K_{\alpha 2}$ nu este esenţială), cosθ = 0.87. Pentru electronograme la λ = 0.05 A, cosθ = 1. Calculele conform relaţiei (1) arată că intervalul valorilor L_0 determinat roentgenografic este de 500-50 Å, iar electronografic 200-20 A.

41. Aceste linii pot fi obţinute prin intersecţia fascicolului electronic cu ecranul fluorescent sau pelicula fotografică şi au forma unor hiperbole. Întrucât lungimea de undă a razelor electronice este foarte mică, aceste linii sunt apropiate de liniile drepte (fig. II.41.1). Unghiul dintre cele două familii de conuri luminoase şi întunecate este egal cu 2θ. Având în vedere că distanţa de la peliculă până la probă este egală cu L_0 iar unghiul 2θ este mic, rezultă că distanţa S dintre perechile de linii este egală cu

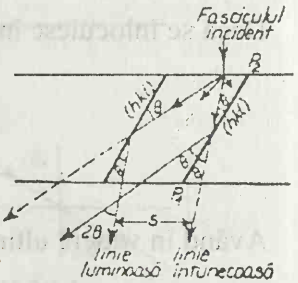


Fig. II.41.1

$$S = 2\theta L$$

Întrucât $2d \sin\theta = n\lambda$, la unghiuri θ mici avem

$$2\theta d = n\lambda.$$

Din ultimele două relaţii se obţine:

$$S = \frac{m\lambda}{d} \cdot L = \frac{2\lambda nL}{2d} = k\frac{n}{2d},$$

unde $k = 2\lambda L$ este constanta microscopului electronic, iar n ordinul de difracţie şi distanţa interplanară. Din ultima relaţie se vede că pentru a determina pe d, trebuie să cunoaştem constanta k. Pentru $n > 1$ se vor observa câteva perechi de linii întunecoase şi luminoase. Dacă planele cristaline sunt paralele cu fasciculul incident acest efect nu apare, deoarece intensităţile razelor electronice reflectate pe cele două feţe ale planelor cristaline trebuie să fie egale. Totuşi şi în acest caz apare o bandă de amplificare luminoasă, a cărei margine se găseşte aproximativ acolo unde s-ar fi aflat liniile Kicuchi. Acest fapt se poate observa dacă se înclină puţin fasciculul electronic incident. Direcţiile razelor reflectate formează conuri cu axa comună perpendiculară pe planul de reflexie P_1P_2 şi unghiurile la vârf sunt egale cu 180° – 2θ. Aceste conuri intersectează ecranul fluorescent sau placa fotografică după hiperbole care apar ca linii drepte deoarece 2θ este foarte mic. Apariţia liniilor Kicuchi se explică prin teoria dinamică a difracţiei electronilor. Aceste linii apar şi la difracţia radiaţiilor X, dar sunt mai slabe.

BUCUREŞTI UNIVERSITY LIBRARY

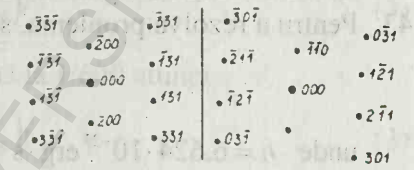
42. Electronogramele de mai jos pot proveni de la rețele de tipul aluminiului (Al), respectiv a fierului (α-Fe) și de aceea pot fi indexate pe baza absenței sistematice a reflexelor specifice celor două tipuri de rețele. Aceste absențe pot fi găsite din expresia amplitudinii de structură F. Pentru cele două tipuri de rețele maximele de difracție pot proveni de la planele cristaline.

cfc: (111), (200), (220), (311), (331), (420)...

cvc: (110), (200), (211), (220), (310), (321)...

Tabloul de difracție electronică reprezintă planul secțiunii rețelei reciproce cu planul perpendicular pe fascicolul electronic incident. Acest plan coincide cu planul de înregistrare al maximelor.

Distribuția petelor de difracție depinde de orientarea axei de zonă [*uvw*] în raport cu direcția fasciculului incident. Pentru diferite axe de zonă vom avea diferite distribuții ale petelor de difracție.



a) b)

Fig. II.42.1

Presupunem că axa de zonă este perpendiculară pe planul reciproc. Fiecărui nod al planului reciproc corespunzător petei de difracție (*hkl*) îi corespunde nodul simetric $\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l}$. Prin indexarea electronogramei se determină orientarea planului probei cristaline. Pentru indexare se folosește relația care arată că nodurile (*hkl*) aparțin planului rețelei reciproce (*uvw*), adică

$$hu + kv + lw = 0 \qquad (1)$$

Ultima relație arată că axa de zonă este perpendiculară pe direcțiile formate de pata centrală și celelalte pete cu coordonatele (*hkl*). Pentru a indexa petele de difracție ale tabloului este necesar mai întâi să găsim coordonatele a două dintre petele mai apropiate de pata centrală. Petele electronogramelor provenite de la pături subțiri monocristale ale cristalelor cubice sunt simetrice față de două direcții reciproc perpendiculare.

De asemenea, între vectorii de poziție ai celor trei pete avem relația:

$$[h_3k_3l_3] = [h_1k_1l_1] + [h_2k_2l_2] \qquad (2)$$

Restul petelor pot fi indexate cu ajutorul indicilor găsiți pentru cele două pete $h_1k_1l_1$ și $h_2k_2l_2$ folosind relația (2).

Un alt procedeu constă în măsurarea pe electronogramă a unghiurilor dintre direcțiile $[h_1k_1l_1]$ și $[h_2k_2l_2]$ și apoi compararea valorilor găsite experimental cu valorile unghiurilor calculate pentru diferite sisteme și rețele cristaline, care sunt tabelate.

Pentru rețeaua cfc se consideră că pata cea mai apropiată are indicii (111), iar o pată mai depărtată are indicii (200). Introducând în ecuația (2) indicii presupuși mai sus se găsesc valorile *uvw* = (022). Aceste valori trebuie să satisfacă ecuația (2) și pentru indicii celorlalte pete corespunzătoare rețelelor

cfc. Prin înlocuirea lor în ecuația (2) se vede că valorile *uvw* găsite mai înainte nu verifică ecuația (2). Prin încercări se constată că numai indicii (200) și (131) pentru rețeaua cfc dau valorile pentru *uvw* = 2(013). Aceste valori verifică relația (2). Într-adevăr, dacă se ia $h_1k_1l_1$ = (200) și $h_2k_2l_2$ = (131). rezultă din (2) că $h_3k_3l_3$ = (131). Planele (111) și (220) nu sunt verificate de relațiile de mai sus, adică nu dau maxime de difracție.

Indexarea petelor conform celor de mai sus pentru rețeaua cfc este prezentată în figura II.42.1a, unde indicii sunt trecuți sub pete. Pentru rețeaua cvc se procedează asemănător și se găsește (*uvw*) = (113), iar petele electronogramei au indicii dați de figura II.42.1b.

43. Pentru a rezolva problema, se pleacă de la relația

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{1}$$

unde $h = 6.624 \cdot 10^{-27}\,\text{erg}\cdot\text{s}$ este constanta lui Planck, ν este frecvența, c viteza luminii în aer și λ lungimea de undă.

$$W_{erg} = \frac{hc}{\lambda} = 13{,}2 \cdot 10^{-9}\,\text{erg}$$

$$1\,\text{eV} = 1{,}6 \cdot 10^{-22}\,\text{erg};\ 1\text{MeV} = 10^6\,\text{eV}$$

$$W = 8{,}3 \cdot 10^3\,\text{eV} \cong 0{,}01\text{MeV}$$

44. Se știe că energia cinetică E a electronilor de masă m și sarcină e se obține pe seama energiei de accelerare, adică

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU;\ v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} = \sqrt{\frac{2e}{m}}U^{\frac{1}{2}} = 1{,}88 \cdot 10^7 U^{\frac{1}{2}}\,[\text{kV}] = 5.67 \cdot 10^7\,\text{m/s} \tag{1}$$

unde $m = 9{,}109 \cdot 10^{-31}$ kg și $e = 1{,}6201 \cdot 10^{-19}$ C.

Având în vedere că energia de accelerare eU este egală cu energia $h\nu$ a unei cuante X, se găsește următoarea expresie pentru lungimea de undă

$$eU = h\nu = h\frac{c}{\lambda};\ \lambda_0 = \frac{12{,}35}{U(\text{kV})}\,\text{Å} = 0.42\,\text{Å} \tag{2}$$

Din ultima relație se constată că pentru spectrul continuu $\lambda_0 U$ = const.

45. Întrucât intensitatea relativă este egală cu

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu t);\ \frac{I}{I_0} = \frac{1}{100} \tag{1}$$

și

$$\ln 10^{-2} = -\mu t = 2{,}7 \cdot 10^3 \cdot 9{,}39t$$

rezultă

$$t = 0{,}181\,\text{mm}$$

Micșorarea intensității MoK_α se obține din expresia

$$\ln\frac{I}{I_0} = -2{,}7\cdot10^{3}\cdot0{.}516\cdot0{,}181\cdot10^{-3};\ \frac{I}{I_0} = 77{.}7\% \qquad (2)$$

46. Filtrul se face din fier. Fie I_0 intensitatea radiației K_α. Intensitatea radiației K_β va fi $\frac{I_0}{5}$. Dacă grosimea filtrului este t atunci:

$$I_\alpha = I_0\exp(-\mu_\alpha t) \qquad (1)$$

$$5I_\beta = I_0\exp(-\mu_\beta t) \qquad (2)$$

$$\frac{5I_\beta}{I_\alpha} = \exp(\mu_\alpha - \mu_\beta)t \qquad (3)$$

Dacă filtrul micşorează intensităţile I_β / I_α până la 1/600 atunci

$$\frac{5}{600} = \exp(\mu_\alpha - \mu_\beta)t \qquad (3)$$

Pentru fier $\mu_\alpha = 7{.}9\cdot10^{3}\cdot5{,}28$ cm^2/g şi $\mu_\beta = 7{,}9\cdot10^{3}\cdot34{\cdot}9$ cm^2/g. Prin urmare

$$\frac{5}{600} = \exp(7{,}9\cdot10^{3}\cdot29{.}6t) \qquad (4)$$

unde $t = 2{.}05\cdot10^{-2}$ mm. Atenuarea radiației CoK_α este egală cu

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(7{.}9\cdot10^{3}\cdot5{,}28\cdot2{.}05\cdot10^{-5}\right) = 0{.}425$$

47. Din calcule rezultă

Element	μ	μ_l	$I/I_0 = \exp(-\mu l)$
Al	$2{.}7\cdot10^{3}\cdot4{.}86$	0,262	0.77
Be	$1{.}8\cdot10^{3}\cdot0{.}150$	0,081	0.92
Li	$0{.}53\cdot10^{3}\cdot0{.}072$	0,038	0.96

48. Coeficientul liniar de absorbţie este dat de

$$\mu = \rho\sum p\mu_m$$

unde ρ este densitatea materialului, iar p procentul masic şi elementul dat care are coeficientul masic de absorbţie μ_m.

Astfel

1) Pentru aliajul CuAl rezultă

$$\mu = 5{.}44\cdot10^{3}(0{.}30\cdot8{.}16 + 0{,}70\cdot7{.}48) = 41{.}8\cdot10^{3}\ \text{m}^{-1} = 41{.}8\ \text{mm}^{-1}$$

2) Masa moleculară a combinaţiei $FeCo_2O_4$ este egală cu

$$M = 55{.}85 + 58{,}94\cdot2 + 16{.}00\cdot4 = 237{.}73$$

Conţinutul masic relativ este egal cu

$$\text{Fe} = \frac{55.85}{237.73};\ \text{Co} = \frac{117.88}{237.73};\ \text{O} = \frac{64.00}{237.73}$$

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

Pentru aliajul $FeCo_2O_4$ coeficientul liniar de absorbție este dat de

$$\mu = \frac{5.34}{237.73} \cdot 10^3 (55.85 \cdot 5.28 + 117.88 \cdot 6.11 + 64.00 \cdot 1.78)$$

$$\mu = 25.2 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1} = 25.2 \text{ mm}^{-1}$$

49. Pentru găsirea valorilor τ / ρ se folosește nomograma Böklen-Geiling (figura II.49.1). Pentru folosirea nomogramei se duce o linie dreaptă prin punctele cu

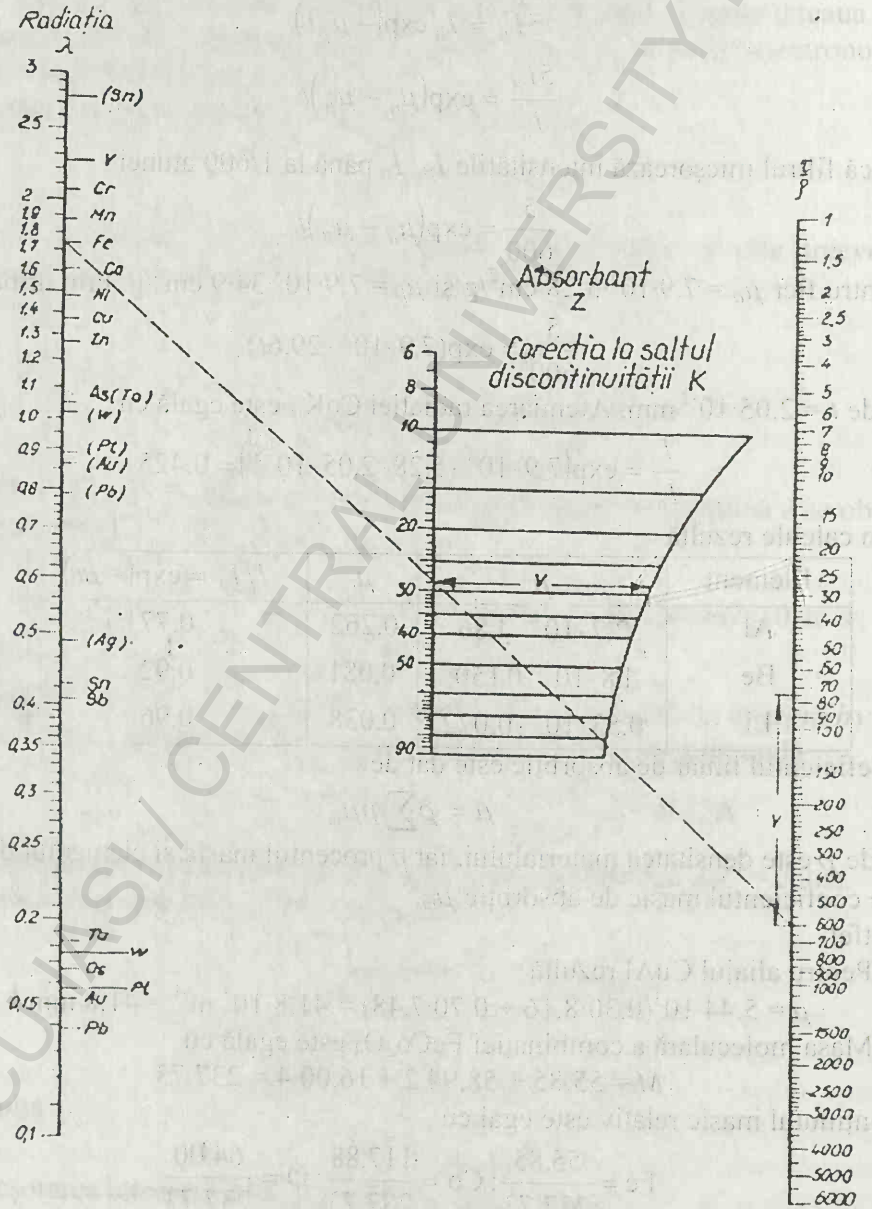


Fig. II.49.1

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\lambda = 1{,}65$ Å şi $Z = 29$ şi se obţine $\tau / \rho = 600$.

Deoarece 1,75 Å este mai mare decât lungimea de undă corespunzătoare discontinuităţii K de absorbţie a cuprului $\lambda > \lambda_K$ (λ_K =1,3802 Å – Cu), se introduce corecţia V indicată pe aceeaşi nomogramă se vede că τ / ρ pentru cupru şi $\lambda = 1{,}75$ Å este egal cu 75.

Nomograma este utilă pentru acele cazuri pentru care $5 < Z \cdot \lambda < 160$ sau $\left(1 < \frac{\tau}{\rho} < 6000\right)$. În defectoscopia cu radiaţii X se întâlnesc şi cazuri pentru care $Z \cdot \lambda < 5$.În cazul în care trebuie să găsim valorile $\tau / \rho < 1$ pentru elementul x sau lungimea de undă λ_x, se folosesc datele pe care le avem pentru elementul cel mai apropiat de acesta Z, respectiv x şi cea mai apropiată lungime de undă λ. Valorile date se introduc în formula

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_x = \left(\frac{\tau}{\rho}\right) \cdot \left(\frac{Z_x}{Z}\right)^3 \cdot \left(\frac{\lambda_x}{\lambda}\right)^3$$

În tabelul de mai jos se dau valorile coeficienţilor absorbţiei τ / ρ pentru radiaţiile X ale câtorva metale

Z	Metalul	λ, Å					
		0,20	0,12	0,07	0,05	0,03	0,012
13	Al	0,12	0,02	-	-	-	-
22	Ti	0,60	0,11	0,03	0,01	-	-
26	Fe	-	0,22	0,05	0,01	-	-
29	Cu	-	0,30	0,07	0,02	-	-
42	Mo	-	1,3	0,29	0,08	0,02	-
74	W	-	4,3	1,1	0,36	0,10	0,01

50. 1. Pierderi prin fotoefect

Pentru rezolvarea problemei se iau datele pentru Cu (vezi pr. 49) $\tau / \rho = 0{,}3$ la $\lambda = 120$ X (0,12 Å). Pentru $\lambda < \lambda_K$ (lungimea de undă corespunzătoare discontinuităţii K de absorbţie a cuprului)

$$\tau / \rho = 0{,}007 \lambda^3 Z^3 \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{0{,}124\text{Ge}} = \left(\frac{\tau}{\rho}\right)_{0{,}12\text{Cu}} \cdot \left(\frac{32}{29}\right)^3 \cdot \left(\frac{0{,}124}{0{,}120}\right)^3 = 0{,}44. \qquad (2)$$

Pierderile prin fotoefect pentru razele cu energia $\varepsilon = 1$ MeV vor fi de trei ori mai mici şi mult mai mici pentru razele cu energiile 5 şi 10 MeV şi deci pot fi neglijate.

2. Pierderile prin împrăştiere

Aceste pierderi se găsesc din relaţia

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_2 = \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_1 \cdot \frac{Z_2}{A_2} \cdot \frac{A_1}{Z_1} \qquad (3)$$

$Z_{Ge} = 32$. $A_{Ge} = 73$. $Z_{Pb} = 82$. $A_{Pb} = 208$. De mai sus rezultă

$$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{Ge} = 1.08\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{Pb}$$

Valorile $\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{Pb}$ pentru radiațiile cu energiile cuantei 0.1; 1; 5 și 10 MeV sunt egale corespunzător cu 0.12; 0.052; 0,02 și 0.012 de unde găsim

$$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{Ge} = 0{,}13;\ 0{,}056;\ 0.022;\ 0.013$$

3. Pierderile prin formarea perechilor electron-pozitron

Cuantele cu energie ce depășește $2m_0c^2$ trecând în apropierea nucleelor atomice pot să formeze perechi electron-pozitron. Perechile apar numai pentru cuantele cu energiile 5 și 10 MeV. Din ecuațiile

$$\left(\frac{x}{\rho}\right)_x = \left(\frac{x}{\rho}\right)_{Pb} \cdot \frac{Z_x^2}{Z_{Pb}^2} : \frac{N_0 A_{Pb}}{N_0 A_x} = \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{Pb} \cdot \frac{208}{82^2} ; \cdot \frac{Z_x^2}{A_x} = 0.31\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{Pb} \cdot \frac{Z_x^2}{A_x}$$ rezultă

$$\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{Ge.5} = 0.00921;\ \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{Ge.10} = 0.022$$

Rezultatele pentru germaniu se dau sub formă de tabel

Energia $h\nu$, MeV	0.1	1	5	10
τ/ρ	0.44	0	0	0
σ/ρ	0.13	0,056	0.022	0.013
$\varkappa/\rho$	0	0	0.009	0.022
μ/ρ	0.57	0,056	0.031	0.035
μ	3.03	0,30	0.17	0.19

51. Această situație se întâlnește la construirea filtrelor pentru obținerea radiațiilor X monocromatice. Foița de aluminiu înlătură radiațiile moi, le absoarbe și lasă radiațiile dure

$$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{Mo} = 10\left(\frac{I}{I_0}\right)_{Fe} e^{-\mu_1 d} = 10e^{-\mu_2 d} \qquad (1)$$

$$(\mu_2 - \mu_1)d = \ln 10$$

unde μ_1 și μ_2 sunt coeficienții liniari de absorbție în aluminiu pentru λ_1 K_αMo respectiv λ_2 K_αFe

BCU ASE CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

$$K_\alpha Mo \rightarrow \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al} = 5{,}9\frac{cm^2}{g};\ K_\alpha Fe \rightarrow \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Al} = 95\frac{cm^2}{g}$$

Deoarece $\rho_{Al} = 2.7\ g/cm^3$: $\mu_1 = 5{,}9 \cdot 2{,}7 = 15{,}9\,cm^{-1}$; $\mu_2 = 95 \cdot 2.7 = 364.5\,cm^{-1}$: $\ln 10 = 2.308$

$$d = \frac{\ln 10}{\mu_2 - \mu_1} \cong 0{,}1\,mm$$

Radiațiile de molibden se vor atenua de 1,15 ori.

52. Din legea atenuării găsim

$$\frac{I}{I_0} \cdot 100 = 24{,}8;\ \frac{I}{I_0} = \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}\rho x\right) \qquad (1)$$

Dacă ultima expresie se logaritmează se obține

$$\ln 0.248 = -\frac{\mu}{\rho} 2.7 \cdot 0{,}1;\ \frac{\mu}{\rho} = -\frac{\ln 0{,}248}{0{,}27} = 5.163\frac{cm^2}{g} \qquad (2)$$

Din tabelele cu coeficienții masici de absorbție la aluminiu se vede că valoarea μ/ρ corespunde radiației MoK_α.

Pentru a găsi valoarea mai exactă a lui λ se ia în considerare numărul atomic al aluminiului $Z = 13$ și lungimea de undă corespunzătoare discontinuității K. $\lambda_K = 7.936$ Å. Din legea

$$\frac{\mu}{\rho} = k\lambda^3 Z^3;\ K = 0{,}007;\ \lambda < \lambda_K \qquad (3)$$

și din relația (2) se găsește valoarea lungimii de undă căutate adică $\lambda = 0.695$ Å ≈ 0.7 Å.

Această mărime corespunde lungimii de undă a radiației K_α a molibdenului.

53. Grosimea stratului (grosimea de înjumătățire a materialului) pentru care intensitatea fasciculului incident se micșorează la jumătate. se găsește din relația

$$I = I_0 \exp(-\mu x);\ I_\Delta = \frac{1}{2} I_0;\ \ln\frac{I_0}{I_\Delta} = \ln 2 = \mu\Delta \qquad (1)$$

unde μ este coeficientul liniar de absorbție. Din (1) obținem

$$\mu = \frac{0{,}693}{\Delta} \qquad (2)$$

Puterea dozei sau debitul dozei absorbite P este dat de o lege asemănătoare lui (1).

$$P = P_0 \exp(-\mu x) \qquad (3)$$

În cazul radiațiilor X și γ debitul dozei de absorbție d este egal cu debitul dozei biologice h. deoarece efectivitatea biologică pentru aceste radiații $\eta = 1$.

BUJASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă b_x este debitul dozei măsurat la distanța x de o sursă care emite un fascicul paralel și monocromatic de radiații X sau γ, iar b_m este debitul maxim admisibil al dozei biologice, atunci un ecran așezat perpendicular pe direcția de propagare a razelor trebuie să atenueze fasciculul incident în raportul

$$\frac{b_x}{b_m} = \frac{P_x}{P_{\max}} = \frac{I_0}{I} = k \tag{4}$$

Numărul straturilor absorbante de grosime Δ ce se așează în calea fasciculului incident pentru a realiza această atenuare se obține din relația

$$k = 2^n,\ n = 3{,}32 \lg k \tag{5}$$

$$\lg 2^{10} = 3{,}32$$

Deoarece materialele ecranelor de protecție nu sunt omogene și pot prezenta chiar și fisuri, pentru a asigura o protecție certă se ia un coeficient de siguranță $c = 2...3$.

Datorită acestui fapt, (4) devine

$$\frac{cb_x}{b_{\max}} = 2^n \tag{6}$$

Având în vedere (6), relația (5) devine

$$n = 3{,}32 \lg \frac{cb_x}{b_{\max}} \tag{7}$$

Grosimea ecranului necesar protecției va fi egală cu

$$x = n\Delta = 3{,}32 \lg \frac{cb_x}{b_m} \tag{8}$$

În cazul nostru $P_0 = I_0 = 0{,}8$ μR/s și deci

$$P = P_0 \exp(-\mu x) = P_0 \exp\left(-\frac{0{,}693}{0{,}690} x\right) = \frac{P_0}{e^x} \tag{9}$$

Δ este exprimat în metri.

Pentru $x = 4$ m relația (9) devine

$$P \cong \frac{P_0}{55} \tag{10}$$

Cu ajutorul relațiilor (7) și (8) se poate calcula protecția împotriva radiațiilor X și γ dacă se dau b_x, b_m și Δ. În literatură Δ se mai notează cu $x_{1/2}$ sau $d_{1/2}$.

În tabelul de mai jos se dau valorile lui Δ (mm) în funcție de λ pentru câteva materiale (după Siegbahn).

BCU ASSOCIATION CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

λ, Å	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,5	2,0
Aer (760 Torr)	=	=	=	7230	3500	1950	690	327
Apă	40	33	19,2	9,6	4,8	2,5	0,79	0,34
Plumb	0,37	0,15	0,018	0,005	=	=	=	=
Aluminiu	15	9,8	2,4	0,79	0,35	0,18	0,065	0,024

Unitatea de măsură pentru doză (de ionizare) roentgen (R) se aplică numai radiațiilor electromagnetice Röentgen sau γ cu energiile până la 3 MeV.

54. 1) Coeficientul masic total este dat de suma

$$\frac{\mu}{\rho} = c_1 \frac{\mu_1}{\rho_1} + c_2 \frac{\mu_2}{\rho_2}; \quad \frac{\mu}{\rho} = k\lambda^3 Z^3; \quad k = \begin{cases} 0.007 = \lambda \ll \lambda_k \\ 0.009 = \lambda > \lambda_k \end{cases}$$

unde λ_k este lungimea de undă corespunzătoare discontinuității K a substanței iradiate și Z numărul atomic. Din literatură pentru cele două gaze se găsește

$$\frac{\mu_1}{\rho_1} = 27,7 \frac{cm^2}{\rho}; \quad \frac{\mu_2}{\rho_2} = 40,1 \frac{cm^2}{\rho}$$

Ținând seama de datele problemei, se obține

$$\frac{\mu}{\rho} = 30,22 \frac{cm^2}{\rho}; \quad \rho_{aer} = 0.001293 \text{ g/cm}^3; \quad \mu = 3,88 \cdot 10^{-2} \text{cm}^{-1}$$

2) Din legea atenuării găsim

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu x); \quad x = 50 \text{cm}; \quad I(\text{energie}/cm^3 \cdot s); \quad \ln T = -1,94 \; T = 0,144$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY